Ubbelohde's Handbuch der

Chemie und Technologie der Öle und Fette

Chemie, Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung der Öle, Fette, Wachse und Harze

Zweite, neu bearbeitete Auflage

In vier Bänden

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. K. H. **Bauer**, Leipzig, Ing.-Chem. **Ragnar Berg**, Dresden, Dr. H. **Bertsch**, Chemnitz, Dr. **Egon Böhm**, Hamburg, Dr. **Karl Braun**, Berlin, Dr. M. **Bühring**, Berlin, Dr. E. **Christmann**, Lüneburg, Dr. **Ernst Eckardt**, Eisenach, Dr. H. **Franzen**, Mannheim, Dipl.-Ing. **Felix Fritz**, Berlin, Prof. Dr. **Ernst Gilg**, Berlin, Dr. **Cl. Grimme**, Hamburg, Dr. **Martin Hartmann**, Halle (Saale), Dr. **Hans Heller**, Magdeburg, Prof. Dr. W. **Herbig**, Chemnitz, Dr.-Ing. **Emil Hoyer**, Berlin, Dr. L. **Jablonski**, Berlin, Dr. H. **Japhé**, München, Dr. H. **Kantorowicz**, Berlin, Dr. C. H. **Keutgen**, Marburg (Lahn), Dr. G. **Knigge**, Dresden, **Peter Krebitz**, München, Dr. W. **Landsberger**, Berlin, Dr. E. L. **Lederer**, Hamburg, Dr. **Theodor Legradi**, Wien, Prof. I. **Leimdörfer**, Budapest, Prof. Dr. **Julius Meyer**, Breslau, Prof. Dr. G. **Meyerheim**, Berlin, Dr. M. **Naphtali**, Berlin, Dr. W. **Normann**, Antwerpen, Dr. M. **Pflücke**, Potsdam, Dr. **Bruno Rewald**, Hamburg, Prof. Dr. **Walter Roth**, Köthen, Dr.-Ing. A. **Sander**, Bad-Nauheim, Dr. A. **Schönfeld**, Berlin, Prof. Dr. N. **Schürhoff**, Berlin, Prof. Dr. A. **Skita**, Hannover, Dr. O. **Steiner**, München, Prof. Dr. **Leo Ubbelohde**, Karlsruhe, Dr. **Hans Wolff**, Berlin

Herausgegeben von

Dr. Hans Heller

III. Band

Erste Abteilung

Verlag von S. Hirzel in Leipzig, 1929

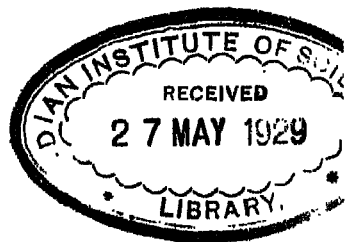
Chemie, Analyse, Technologie
der
Fettsäuren, des Glycerins und der Türkischrotöle

In zweiter Auflage bearbeitet von

Dr. H. Bertsch, Chemnitz, Dr. F. Goldschmidt †, Breslau, Dr. Hans Heller, Magdeburg, Dr.-Ing. Emil Hoyer, Berlin, Dr. Helene Japhé, München, Dr. H. Kantorowicz, Berlin, Dr. C. H. Keutgen, Marburg (Lahn), Peter Krebitz, München, Dr. Bela Lach †, Wien, Dr. W. Landsberger, Berlin, Dr. M. Naphtali, Berlin

Herausgegeben von

Dr. Hans Heller

Mit 8 Tafeln und 127 Abbildungen

Verlag von S. Hirzel in Leipzig 1929

Vorwort.

An der hier vorliegenden ersten Abteilung des dritten Bandes dieses Handbuches hat Franz Goldschmidt, der unvergeßliche Herausgeber der ersten Auflage dieses Bandes, noch gearbeitet. Vollendet hat Goldschmidt in Gemeinschaft mit Frl. Japhé nur die Neubearbeitung eines Kapitels, die Verarbeitung der Unterlaugen auf Rohglycerin (S. 87 ff.). Es bedarf kaum der Erwähnung, mit welch schmerzlichen Gefühlen ich die Herausgabe des dritten Bandes übernahm.

Die im Vorwort zum ersten Bande angedeuteten Schwierigkeiten für den Herausgeber lagen auch hier vor. Franz Goldschmidt hatte noch die Gesamtanordnung des Stoffes getroffen. Eine wesentliche Änderung widerstrebte mir. Ein Teil der Mitarbeiter war bereits von anderer Seite gewonnen. Einige Kapitel waren schon bearbeitet. Herr A. Grün schied leider aus der Fettindustrie aus und konnte infolgedessen die Theorie der Türkischrotöl-Fabrikation nicht wieder bearbeiten. Doch wurde auf seine Empfehlung Herr Bertsch als Mitarbeiter für diese Kapitel gewonnen.

Scheinbar in Widerspruch zu dem im ersten Band erläuterten Grundsatz, die Analyse auszuschalten, sind hier die analytischen Kapitel wieder gebracht worden. Der Grund dafür ist, daß namentlich die Analyse des Glycerins bis heute nicht völlig einwandfrei erscheint. Alle Normungsbestrebungen können nicht über manche sachlichen Bedenken hinwegtäuschen. Solche sind in der Tat bis in die jüngste Zeit geäußert worden. Mit Recht. Es sei daran erinnert, daß in noch nicht weit zurückliegenden Jahrgängen des Seifen-Industrie-Kalenders die Genauigkeit der Bichromatbestimmung auf 0,2% angegeben wurde. Zugleich aber war diese Methode infolge falschen Molargewichtes von Kaliumbichromat mit einem grundsätzlichen Fehler von 0,4% behaftet. Auch die miteinander nicht befriedigend übereinstimmenden Dichtetabellen ließen die Beibehaltung gerade dieses Kapitels angezeigt erscheinen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Analyse der Oleine. Hier war wenigstens ein Überblick über die analytischen Behelfe angezeigt. Die Rhodanzahl, der hier eine gewisse Bedeutung zukommt, wurde berücksichtigt. Außer der im Text aufgeführten Methode zur Herstellung der Rhodanlösung ist eine einfachere Ausführung beschrieben von Kaufmann in der Seifensieder-Zeitung **55**, 1928, 297. (Vgl. auch Gerber, ebenda, **56**, 1929, 27.)

Bei den Abbildungen finden sich einige wenige Apparate, die heute nicht mehr in dieser Form gebaut werden. Die neuzeitige Ausführung konnte nicht abgebildet werden, weil die betreffende Maschinenfabrik nicht um rechtzeitige Beschaffung der Klischees bemüht war.

Ich danke schließlich den Mitarbeitern und den Herren des Verlages für ihre Unterstützung und für die ausnahmslos große Bereitwilligkeit in der Erfüllung meiner Anregungen und Wünsche. Wiederum erfreute ich mich der Hilfe seitens meiner Frau, namentlich bei der Anfertigung der Register.

Endlich darf ich bitten, mich auf Mängel, Lücken oder Irrtümer freundlichst aufmerksam zu machen. Insbesondere Mitteilungen aus der Praxis sind immer wertvoll und willkommen.

Magdeburg, März 1929. Hans Heller.

Franz Goldschmidt †

Als 1910 der erste Teil des dritten Bandes vom Ubbelohde-Goldschmidtschen Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette erschien, da schrieb Fahrion in der Zeitschrift für angewandte Chemie: „Ein vortreffliches Buch"; beim Erscheinen des zweiten Teiles 1912 klingt seine Buchkritik in den Worten aus: „F. Goldschmidt und seine Mitarbeiter haben in fleißiger Arbeit ein Standardwerk geschaffen, wie es die Seifenindustrie bis heute nicht besaß." Dieser Band, das erkannte die Fachwelt sofort, war keine kompilatorische, mit einigen Erfahrungen auf dem Fachgebiete verbrämte literarische Leistung, sondern eine schöpferische wissenschaftliche Tat auf einem technischen Gebiete der Chemie, auf dem bisher nur eine Rezeptkunst herrschte.

Mit kühnem Griff in klarer Voraussicht der Entwicklung behandelte Goldschmidt die physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Vorgänge bei der Seifenbereitung besonders eingehend und originell und ordnete den Stoff nach den Einteilungsprinzipien, wie sie sich aus den Ergebnissen moderner Kolloidchemie ergaben. Er hob dadurch die Seifenfabrikation von dem Niveau einfacher Empirie zur Höhe wissenschaftlicher Betrachtungsweise.

Was diesem Buche eine so allgemeine Verbreitung sicherte, war die wunderbar lebendige Art der Darstellungsform sowie die flüssige Sprache, wie sie nur selten in Handbüchern anzutreffen ist.

Die Neuauflage, an der er noch gearbeitet hat, konnte Dr. Goldschmidt nicht mehr zu Ende führen; er starb am 23. September 1926. Sein Leben möge hier kurz skizziert werden:

Am 27. Dezember 1878 wurde Franz Goldschmidt als Sproß einer altansässigen Breslauer Kaufmannsfamilie geboren. Die Erwerbung der Breslauer Seifenfabrik Franz Tellmann durch seinen Vater gab dem jungen Chemiestudenten gar bald Richtung und Ziel seiner wissenschaftlichen Untersuchungen. Seine physikalisch-chemische Ausbildung erhielt er bei dem Breslauer Chemieprofessor R. Abegg und in Karlsruhe bei Professor Fritz Haber. Die Übersetzung des Buches von Merklen: „Über die Kernseifen" und seine wissenschaftlichen Untersuchungen gaben Ubbelohde Veranlassung, Goldschmidt zur Mitarbeit am Handbuch aufzufordern. Eine glückliche Kombination von wissenschaftlicher Intuition und praktischer Erfahrung, verbunden mit einer seltenen Beherrschung der deutschen Sprache, haben Goldschmidt befähigt, ein bis heute nicht übertroffenes Handbuch zu schaffen. Er arbeitete an diesem Werke teils in Breslau, teils in Karlsruhe und vollendete es, unterbrochen durch Krankheit, 1911 in Breslau. Dieses Werk begründete seinen Ruf als Autorität auf den behandelten Gebieten. 1913 übernahm Goldschmidt die Schriftleitung des „Seifenfabrikant", der späteren „Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie". In den Kriegsjahren übernahm er die Leitung des Laboratoriums des

Seifensyndikats, war Mitbegründer der „Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung" und Mitglied der „Deutschen Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie".

Der vorliegende Band des Handbuches war seit einem Jahrzehnt vergriffen. Durch den Tod Goldschmidts war die Neuherausgabe ernstlich in Frage gestellt. Auf meinen Rat übergab der Verlag das Werk dem damaligen Chefchemiker der Firma Hubbe & Farenholtz in Magdeburg, Hans Heller.

Ich bin überzeugt, daß die Fachwelt dem jetzigen Herausgeber für die Neuherausgabe dieses für die Fett- und Ölindustrie so bedeutenden Werkes dankbar sein wird.

Dr. Maximilian Pflücke.

Inhaltsverzeichnis.

Technologie und Analyse des Glycerins.

Nach W. Landsberger in 2. Auflage bearbeitet von Helene Japhé.

Die Stearinindustrie.

Die Türkischrotöle.

Berichtigung:

Seite 201 Fußnote 1 und Seite 203 erste Zeile Absatz 5 lies Tafel IV.

Einleitung.

Der vorliegende 3. Band umfaßt diejenigen Industrien und ihre wissenschaftliche Grundlage, die sich auf der Spaltung des Neutralfettmoleküls in Fettsäure und Glycerin aufbauen. Die Spaltung im weiteren Sinne kann in zwei verschiedenen Richtungen ausgewertet werden. In einem Falle ist die Gewinnung der reinen Komponenten, nämlich der Fettsäuren einerseits, des Glycerins andererseits, beabsichtigt. Die Spaltung ist Selbstzweck. Im anderen wirtschaftlich weit wichtigeren Falle ist die Spaltung nur ein Umweg, die Fettsäuren in ihre Salze, die Seifen, überzuführen, wobei das Glycerin ein Nebenprodukt ist und nicht in allen Fällen gewonnen wird. Das erste Prinzip ist die Grundlage der Stearin- und Glycerinfabrikation, das zweite Prinzip diejenige der Seifenindustrie.

Dementsprechend schildert die erste Abteilung des dritten Bandes zunächst die verschiedenen Mittel, deren sich die Technik bedient, um die Fettspaltung als solche durchzuführen. Hieran schließt sich die Veredelung der dabei anfallenden Produkte, Raffination und Destillation der Fettsäuren auf der einen, des Glycerins auf der andern Seite. Hierbei ist auch die Aufarbeitung der Seifenunterlaugen auf Glycerin eingeschlossen, da sie, wie gesagt, ein Nebenprodukt der Seifenfabrikation betrifft und dieser nicht notwendig zugehört.

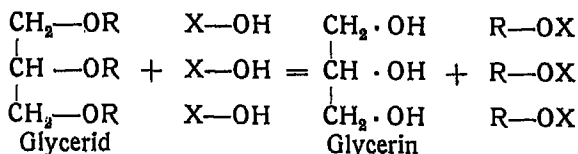
Den Beschluß des Bandes macht die Türkischrotölfabrikation, die zur zweiten Abteilung des 3. Bandes überleitet. Ihre Einschaltung an dieser Stelle ist gerechtfertigt durch die funktionelle Verwandtschaft der Türkischrotöle mit den Seifen sowie die Ähnlichkeit, die ihre Technologie mit den Sulfonierungsverfahren der Stearinindustrie hat.

Die Spaltung der Fette und die Gewinnung des Rohglycerins.

I. Allgemeines.

Von Hans Heller.

Sämtlichen Fettspaltungen liegt die in folgendem Formelbild ausgedrückte Reaktion zugrunde:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OR \\ | \\ CH{-}OR \\ | \\ CH_2{-}OR \\ \text{Glycerid} \end{array} + \begin{array}{l} X{-}OH \\ \\ X{-}OH \\ \\ X{-}OH \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \\ \text{Glycerin} \end{array} + \begin{array}{l} R{-}OX \\ \\ R{-}OX \\ \\ R{-}OX \\ \end{array}$$

Hierin bedeutet R ein Fettsäureradikal, beispielsweise Stearyl, $C_{18}H_{35}O$; X bedeutet ein positives einwertiges Radikal. Als solche kommen in Betracht: der Wasserstoff, eine Reihe von Metallen und alkoholische Radikale, wie z. B. Äthyl, C_2H_5. Im ersten Falle X=H wirkt also H—OH, Wasser, auf das neutrale Glycerid ein. Dieser Vorgang (eine Hydrolyse) ist die „Spaltung" im engeren Sinne. Sie allein führt zu den reinen Komponenten der Fette: Fettsäure und Glycerin. An und für sich nur langsam verlaufend und zu einem Gleichgewicht führend, wird technisch die Hydrolyse ausschließlich unter Zuhilfenahme beschleunigender Faktoren durchgeführt. Als solche dienen: 1. Hitze unter Druck (Autoklavenspaltung), 2. Säuren (saure und Reaktivspaltung), 3. Fermente (Fermentspaltung).

Im zweiten Falle, X=Metall, beispielsweise Na, wirkt Na—OH, Natronlauge, auf das Neutralglycerid ein. Es ist der „Verseifungsvorgang" im eigentlichen Sinne. Von den entstehenden Produkten ist nur das eine, das Glycerin, eigentliche Fettkomponente. Das zweite Produkt ist das der Fettsäure entsprechende Salz, hier also das Natriumsalz, die Natriumseife. Diese Reaktion wird technisch in überwiegendem Maße der entstehenden Seife wegen durchgeführt. Nur die Verseifung mit Calciumhydroxyd ($X={}^1/_2Ca$) geschieht des Glycerins wegen. Sie liegt dem somit als Spaltungsverfahren zu bezeichnenden Krebitzprozeß zugrunde.

Im dritten Falle, X=Alkoholrest, wird einerseits Glycerin abgespalten, die Fettsäure andererseits in einen Ester übergeführt, beispielsweise für $X=C_2H_5$ in den Äthylester. Wir haben den Vorgang der Alkoholyse oder, da ja auch Glycerin ein Alkohol, das Glycerid also ein Glycerinester ist, den Vorgang der „Umesterung". Er ist technisch bisher nur vorübergehend zu größerer Bedeutung gelangt, spielt aber wissenschaftlich für die Untersuchung natürlicher Fette eine große Rolle, nachdem er von Duffy, von Fox und Wanklyn[1]), später von A. Haller[2]) erfolgreich eingeführt worden war.

1) Analyst 1884, 9, 73. — 2) Analyst 1907, 32, 52.

Das bei allen Spaltreaktionen frei werdende Glycerin ist in der Industrie lange Zeit als Nebenprodukt betrachtet und verworfen worden. Obwohl schon 1779 durch Scheele entdeckt und in seinen Eigenschaften wohlbekannt, erlangte es erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts größere Bedeutung. Die Ursache für seine frühere Minderachtung war in erster Linie der Mangel an gewinnbringendem Absatz größerer Mengen von Glycerin. Der Umschwung trat ein, als zum Zwecke der Kerzenherstellung große Mengen von Fettsäuren technisch hergestellt wurden und dabei entsprechende Mengen von Glycerinwasser anfielen, die ein vergleichsweises reines Glycerin lieferten. Die sich gleichzeitig stark entwickelnde chemische Industrie hatte Verwendung für große Mengen Glycerin, vor allem für Sprengzwecke. Die Glycerinpreise stiegen an. Die Gewinnung des Glycerins nahm einen großen Aufschwung.

In den Seifensiedereien folgte man dem Vorgang der Kerzenfabriken nur zögernd. Der Grund lag vor allem in der Schwierigkeit, das Glycerin aus den Unterlaugen hinreichend rein abzuscheiden. Auch als dies mittels nachfolgender Destillation gelang, kamen für den Betrieb der dazu erforderlichen kostspieligen Anlagen nur größere Fabriken in Betracht. Es entstanden eigene Glycerinfabriken, die die Unterlaugen kleiner Siedereien aufkauften und verarbeiteten.

Das aus Unterlaugen gewonnene Glycerin ist hinsichtlich Farbe, Duft und chemischer Reinheit dem Saponifikatglycerin, d. h. dem durch Spaltung ohne Seifenbildung erzeugten Glycerin, wesentlich unterlegen. Es hat darum auch einen viel geringeren Handelswert. Der hohe Preis für Saponifikatglycerin bildete daher den Anreiz für die Seifenfabriken, auch ihrerseits die „Fettspaltung" im eigentlichen Sinne in ihre Betriebe einzuführen. Das Rohfett wurde also nach Schema I (siehe oben) in Fettsäure und Glycerin zerlegt. Die Fettsäuren erst wurden in Seife übergeführt. Diese Umstellung gab der Seifenindustrie einen erheblichen Aufschwung. Einerseits erhöhten die Preise für das bei der Spaltung anfallende Saponifikatglycerin an sich die Rentabilität. Dann aber wurde diese dadurch gesteigert, daß die Verseifung von Fettsäuren billiger ist, als diejenige von Neutralfetten. Diese müssen mit Ätzalkalien, jene können mit den bedeutend billigeren Carbonaten, dazu in kürzerer Zeit, verseift werden.

In der 1. Aufl. dieses Handbuches[1]) ist dargestellt, wie großen Schwierigkeiten die Einführung der Fettsäureverseifung begegnet ist. Sie lagen vorwiegend in der unsachgemäßen Durchführung der Carbonatverseifung, bei der (dem üblichen Sieden entgegengesetzt) Fettsäure der im Kessel befindlichen Carbonatlösung langsam zugefügt werden muß. Auch Verfärbung der Seifen beeinträchtigte die Einführung der Fettsäure-Verseifung und damit der Spaltung. Teilweise beruhte sie auf der an sich dunkleren Farbe der Fettsäuren, zumals der mittels Reaktivspaltung gewonnenen Fettsäuren; weit häufiger darauf, daß diese bei längerem, unzweckmäßigem Lagern Eisen oder Sauerstoff aufgenommen hatten. Schließlich wird bis zur Gegenwart der Einwand gegen Fettsäureseifen gemacht, daß ihr Aussehen nicht so schön sei, wie das von 2 bis $2^1/_2$% Glycerin enthaltenden Seifen. Noch 1% Glycerin in der Seife soll sich vorteilhaft auswirken. Der Verband soll inniger werden und Ausschwitzen auf dem Lager hintanhalten[2]).

Diese Schwierigkeiten sind im wesentlichen überwunden worden. Für Gebrauchs- und Schmierseifen hat sich die Fettsäureverseifung durchgesetzt. Die meisten größeren Seifenfabriken besitzen heute Spaltanlagen. Aber da ihre Ren-

1) Band 3, I. S. 4. — 2) Vgl. hierzu G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1912, 1062. Über diese Frage werden heute noch völlig entgegengesetzte Meinungen vertreten, ein Beweis, wie sehr die Seifenfabrikation der wissenschaftlichen Handhabung entbehrt.

tabilität wesentlich durch den Glycerinpreis bestimmt ist, so ist die Fettspaltung in dem Augenblick in Frage gestellt, wo die Glycerinpreise im allgemeinen dauernd niedrig liegen, und wo im besonderen die Preise für Saponifikatglycerin die von Unterlaugenglycerin nicht wesentlich übertreffen.

Der letzte Fall trat im Laufe von 1926 ein. Damals warf darum K. Müller die Frage auf, ob die Fettspaltung noch sinnvoll sei [1]). Im ersten Fall, einer schlechten Marktlage für Glycerin überhaupt, befindet man sich gegenwärtig (Herbst 1928). Man kann geradezu von einer Krisis der Fettspaltung (als Vorstufe der Seifenherstellung) sprechen. Die Gründe sind wirtschaftlicher und technischer Natur. Die Glycerinerzeugung ist in Deutschland nach dem Kriege innerhalb weniger Jahre auf das Doppelte gestiegen [2]). Die Ausfuhr andererseits ist stark zurückgegangen. Hierzu kommt als sehr beachtenswerter Umstand eine stetig steigende Erzeugung von Glykol, dem nächstniedrigen Homologen des Glycerins. Dieser Stoff ist billiger als Glycerin und hat vor diesem verschiedene Vorzüge, vor allem einen viel niedrigeren Erstarrungspunkt. Glykol ist darum als Autokühlflüssigkeit, sowie zur Herstellung frostbeständigen Dynamits besser geeignet. Dem ernsten Wettbewerb seitens des Glykols kann das Glycerin nur standhalten, wenn seine Herstellung technisch so vervollkommnet wird, daß es billiger einsteht. Welches der Glyceringewinnungsverfahren die meisten Aussichten auf Erreichung dieses Zieles hat, steht dahin. Das Gärungsglycerin ist wohl nicht dazu berufen [3]). Denkbar ist eine Besserung der Verhältnisse von seiten der Fettsäure. Die Destillation der Fettsäuren kann heute bei weitem schonender und rationeller durchgeführt werden als früher. Es gelingt damit selbst aus minderwertigen Rohmaterialien erstklassige Destillatfettsäuren zu erzielen, die zur Herstellung heller Feinseifen verwendbar sind. Ausgesprochene Abfall- und zweitklassige Rohstoffe sind damit der Veredelung fähig geworden. Das bei ihrer der Destillation ja notwendigerweise vorhergehenden Spaltung anfallende Glycerin ist naturgemäß minder gut. Sobald es gelingt, dieses Glycerin in wirtschaftlicher Weise zu reinigen und mit geringen Verlusten zu destillieren, wird es, auf die Fabrikation im ganzen gesehen, auch dem Glykol gegenüber wettbewerbsfähig sein. Die rasche Entwicklung der chemischen Industrie, zumal der auf katalytischen Umsetzungen aufgebauten Industrie, durchkreuzt jedoch vielleicht auch diese Erwägungen.

II. Die Fettspaltung im Autoklaven.

Von C. H. Keutgen.

a) Theoretisches.

Die Spaltung der Fette unter mittlerem oder hohem Druck unter Verwendung einer geringeren als zur vollständigen Verseifung notwendigen Menge eines verseifend wirkenden Oxyds gehört zu den in der Praxis am häufigsten angewendeten Spaltungsverfahren. Durch die Möglichkeit genauer und gleichmäßiger Arbeit, eine verhältnismäßig kurze Operationsdauer und gute Reinheit der erzielten Produkte hat sich die Autoklavenspaltung noch heute in der Seifen- und Stearinindustrie zu halten gewußt neben anderen Verfahren, welche sich seit einer Reihe

1) K. Müller, Seifens.-Ztg. 1926, 53, 780. — Vgl. aber O. Steiner, ebenda 1927, 54, 121. — 2) Chem. Ind. 1928, 596. — 3) Stadlinger, Chem.-Ztg. 1928, 52, 700; Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1928, 25, 471.

von Jahren einbürgern konnten. Die Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Methoden sollen an anderer Stelle gegeneinander abgewogen werden.

Die Autoklavenspaltung wurde ursprünglich nur in der Stearinindustrie angewandt. In dieser Industrie wird der größte Wert darauf gelegt, die Neutralfette möglichst vollständig in Fettsäure und Glycerin zu zerlegen. Schon früher, als die Stearinindustrie fast ausschließlich Talg verarbeitete, kam es nicht so sehr darauf an, wenn die Farbe der erhaltenen Fettsäure unter der hohen Spaltung etwas litt. Jetzt verarbeitet die Stearinindustrie viel dunkle Fette, so daß auch die abgespaltenen Fettsäuren dunkel sind. Das ist deshalb nicht von Belang, weil sie ohnehin destilliert werden. Die Seifenindustrie jedoch muß, dem Wunsch und Geschmack der Verbraucher Rechnung tragend, möglichst helle Seifen liefern, und es müssen daher die Fettspaltungsanlagen der Seifenfabriken möglichst helle Fettsäuren erzeugen, was (wenn man von dem ebenfalls helle Fettsäuren liefernden Fermentspaltungsverfahren absieht) nur dann erreicht wird, wenn man die Fette im Autoklaven einer nicht zu hohen oder einer zu lange dauernden, verhältnismäßig hohen Erhitzung aussetzt. Den Nachteil eines niedrigen Spaltungsgrades und dabei einer etwas geringeren Glycerinausbeute mußte man dabei früher in den Kauf nehmen. Es ist jedoch inzwischen gelungen, selbst bei höherer Spaltung noch helle Fettsäuren zu bekommen, indem man die Fette und Öle vor der Spaltung einer sorgfältigeren Vorreinigung unterzieht, als es früher der Fall war, und auch den Spaltungsmodus etwas abändert. Hierüber soll später gesprochen werden. Nichtsdestoweniger darf man auch jetzt mit Druck und Temperatur gewisse Grenzen nicht überschreiten. Als Spaltungsmittel empfiehlt sich Zinkweiß (Zinkoxyd), welches in großer Reinheit im Handel erhältlich ist. Ihm wird oft Zinkstaub zugemischt. Magnesia wird nur noch wenig angewandt; sie ist selten so eisenfrei, wie es wünschenswert ist, um Fettsäuren zu erzielen, die in ihrer Farbe den Ansprüchen der Seifenfabrikation genügen, noch von einer so reinen Qualität, die eine so hohe Spaltung, wie sie die Stearinindustrie verlangt, zuläßt. Enthält die Magnesia Magnesiumcarbonat oder Tonerde, so entstehen nach der Spaltung leicht Emulsionen, welche das Abscheiden des Glycerinwassers erschweren[1]). Kalk ist gewöhnlich ebenfalls zu unrein und gibt bei der Zersetzung der Kalkseifen mit Schwefelsäure Gips als lästiges Nebenprodukt, aus welchem die letzten Fettreste nicht völlig auszuwaschen sind.

Wirklich gute Resultate wurden zuerst (im Jahre 1901) von der Société générale Belge de déglycerination in Brüssel und von „Kirchner und Winkler" in Deutschland erzielt. Beide arbeiteten mit Zinkoxyd unter Zusatz von etwas Zinkstaub[2]) als Spaltungsmittel bei verhältnismäßig niederem Druck. Der Zusatz von Zinkstaub ist theoretisch nicht genau begründet, aber es steht fest, daß er einen günstigen Einfluß auf die Farbe der Fettsäuren hat. Es scheint aber plausibel, daß bei der hohen Temperatur der Spaltung durch das fein verteilte metallische Zink eine Wasserzersetzung stattfindet, und daß der dabei frei werdende Wasserstoff eine reduzierende Wirkung hat und dadurch oxydierende und dunkelfärbende Einflüsse neutralisiert. Von anderer Seite wird bestritten, daß der Zusatz von Zinkstaub einen günstigen Einfluß auf die Spaltung hat[3]).

---

1) Seifens.-Ztg. 1923, **50**, 608. — 2) Die Verwendung von Zinkoxyd und Zinkstaub wurde Poullain und Michaud 1883 durch D.R.P. 23213 patentiert. Sie arbeiteten bei 8 bis 9 Atmosphären und mit 0,2 bis 0,6% Zinkoxyd oder Zinkstaub; die Operation soll 3 bis 4 Stunden gedauert haben (?!). Fast gleichzeitig erhielt Baujard ein Patent in England (1883, Nr. 2798) auf Verwendung von 0,2 bis 0,3% Zinkpulver (Zinkstaub). — 3) Seifens.-Ztg. 1925, **52**, 527. J. Krause glaubt, daß Spuren von Schwefelsäure im Fett auf das Zink einwirken mit Entwicklung von Wasserstoff, welcher bleichend wirkt.

Dem von der „Badischen Anilin- und Sodafabrik; Ludwigshafen", als Zusatz zur Autoklavenmasse empfohlenen „Decrolin" wird auch eine reduzierende und bleichende Wirkung zugeschrieben[1]). Wenn sich das Decrolin auch als Bleichmittel für Fette und Öle als Zusatz beim Sieden bewährt hat, so hat es bei der Autoklavenspaltung wenig Anwendung gefunden, da die Bleichwirkung hier nur eine sehr geringe ist. Bei Tranen soll es erfolgreich wirken[2]).

Die oben erwähnte Société générale Belge de déglycerination hatte noch einige, offenbar nebensächliche Besonderheiten zum Patent angemeldet. So wurde ihr 1906 das D.R.P. 171200 auf „ein Verfahren zur Zerlegung von Fettkörpern in Fettsäure und Glycerin mittels Reduktionsmitteln (Alkali, Metalloxyd oder Metall) unter einem 6 Atm. nicht übersteigenden Druck, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Reaktionsmittel durch Mitbenutzung von bereits verseifter Autoklavenmasse verringert wird", erteilt. Der vorherige Zusatz oder das Verbleiben von Reaktionsmasse einer vorhergehenden Spaltung im Autoklaven wirkt, wie Stiepel gezeigt hat, in der Weise, daß die in der Masse vorhandene Zinkseife sofort emulgierend wirkt, während sich diese Zinkseife ohne vorerwähnten Zusatz erst bilden muß. Diese Arbeitsweise wird kaum noch angewendet, obgleich sie zweifellos eine beschleunigende Wirkung auf die Verseifung ausübt. Stiepel (1902)[3]) faßte das Ergebnis seiner Untersuchung über Autoklavenspaltung in folgenden Leitsätzen zusammen:

1. „Bei der Verseifung mit Kalk, Magnesia und Zink lösen sich die zunächst entstehenden Seifen im Fett und nicht im Wasser.

2. Die im Autoklaven befindliche Masse hat während der Verseifung keinen alkalischen, sondern einen sauren Charakter, woraus zu schließen ist, daß während des Spaltungsprozesses „freie Basen" oder nach der älteren Auffassung[4]) „basische Seifen" nicht vorhanden sind.

3. Durch das Lösen der Seifen im Fett wird die Berührungsfläche zwischen dem oben liegenden Fett und dem unten befindlichen Wasser durch erhöhte Emulsionsbildung vergrößert. Hierdurch wird der zwischen dem Fett und Wasser sich vollziehende Prozeß wesentlich begünstigt.

4. Der mit geringen Mengen Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd durchgeführte Verseifungsprozeß ist lediglich als eine Wasserverseifung anzusehen, bei welcher infolge Lösung der sich zunächst bildenden Seifen dieser Basen in der Fettmasse der Verseifungsprozeß durch Bildung emulsionsartiger Schichten begünstigt wird. Die als Endprodukt sich beim Erkalten ausscheidenden Seifen sind neutrale Seifen.

5. Der Verseifungsprozeß mit geringen Mengen von Ätzkali verläuft in anderer Weise, wobei a) die leichte Löslichkeit der Natron- und Kaliseifen in Wasser ein

---

Krause bestreitet, daß Zink bessere Spaltung bewirkt. Im Gegenteil beeinflusse Zink den Spaltungseffekt durch Zinkoxyd ungünstig. (Diese Ansicht wurde von anderen Seiten nicht bestätigt, im Gegenteil, der Zusatz von Zinkstaub wirkte nachweislich auch bei Spaltungen von Fetten bleichend, die nicht mit Schwefelsäure vorgereinigt oder sonst mit dieser in Berührung gekommen waren.) — 1) Der „Badischen Anilin- und Sodafabrik" wurde auch ein englisches Patent (Nr. 3433 vom 10. II. 1912) auf Bleichung von Fetten und Ölen durch Behandeln mit einer Lösung eines Hydrosulfits oder einem Gemisch eines solchen mit einem Aldehyd oder Keton oder einem entsprechenden Sulfoxylat in Anwesenheit von Seife oder Alkali erteilt. — 2) Nach einer brieflichen Mitteilung von E. Benz an F. Goldschmidt. — Der von Lach empfohlene Zusatz von Bleicherde zur Autoklavenmasse als Bleichmittel hat sich nicht bewährt. Die bleichende Wirkung der Erde wird durch das dem Spaltmittel zugesetzte Wasser aufgehoben bzw. kommt überhaupt nicht zur Geltung, da Bleicherden nur trocken oder nahezu trocken wirken. — 3) Seifenfabrikant 1902, 22, 234. — 4) Vgl. J. Pelouze, Compt. rend. (Paris) 1855, Nr. 23; Dinglers polyt. J. **138**, 422.

Übergehen derselben in die Fettmasse verhindert. Bei höherer Temperatur wird dabei die Seife auch mit geringen Mengen Wasser gespalten und vollzieht sich b) der Verseifungsprozeß zwischen Fett und freies Alkali enthaltendem Wasser an den Grenzflächen."

Stiepel sagt ferner:

„Wir sehen, daß im Laufe der nach dem Gesetz der Massenwirkung fortschreitenden Reaktion der Verseifung der Fette durch Wasser, wobei letzteres die Stelle der Base einnimmt, deren basischer Charakter mit der Temperatur steigt, durch das Entstehen von Säuren eine entgegengesetzt gerichtete Kraft entsteht, welche je nach der bei der Operation innegehaltenen Temperatur diese Reaktion vor der vollständigen Verseifung früher oder später zum Stillstand bringt.

Da das abgespaltene Glycerin in das Wasser übergeht, so ist es weniger das Wiedervereinigungsbestreben zwischen Fettsäure und Glycerin als vielmehr der Säurecharakter der Fettsäuren überhaupt, welcher dem Verseifungsprozeß entgegenwirkt."

Die Richtigkeit dieser letzten Folgerung ist anzuzweifeln. Wenn nämlich die Autoklavenspaltung nach einiger Zeit unterbrochen und das bis dahin abgespaltene Glycerinwasser, nachdem man es hat absitzen lassen, abgezogen und durch frisches Wasser ersetzt wird, so vollzieht sich die nun folgende Spaltung rascher, und man erreicht einen höheren Spaltungsgrad, als wenn man die Spaltung ohne Unterbrechung fortgesetzt hätte. Hierauf wurde schon im Jahre 1913 von Keutgen[1]) und von A. Guiselin[2]) 1926 hingewiesen. Der Säurecharakter der Fettsäuren wird durch das Abziehen des Glycerinwassers nicht geändert, aber das auf die Spaltung hindernd wirkende Wiedervereinigungsbestreben wird dadurch aufgehoben.

In der ersten Zeit nach Einführung der Fettspaltung in die Seifenindustrie pflegte man die Fette in der Regel nur bis zu einem Gehalt von 82 bis 85% freier Fettsäure zu spalten. Man ist im Spaltungsgrade heute wesentlich weitergekommen, ohne der Farbe der Fettsäuren zu schaden.

Der Glyceringehalt eines Fettes läßt sich aus der Verseifungszahl bzw. der Ester- (Äther-) Zahl berechnen, unter der Voraussetzung, daß das Glycerin nur in Form von Triglycerid vorliegt. 1 g Kalihydrat entspricht 0,54664 g Glycerin. Wenn d die Esterzahl eines Fettes bedeutet, so ist der Glyceringehalt eines Grammes Fett $G = 0{,}054664\,d$.

Aus Tabelle 1 [3]) ist der theoretische Gehalt an Fettsäure und Glycerin der meistverarbeiteten Fette und Öle sowie die Menge des bei der Spaltung hinzutretenden Wassers ersichtlich.

Einen Vergleich zwischen der berechneten Glycerinmenge und der in der Praxis durchschnittlich tatsächlich erzielten Glycerinausbeute ermöglicht folgende Aufstellung (Tabelle 2), aus welcher auch der durchschnittliche Gehalt an freier Fettsäure in den Ölen handelsüblicher Qualität ersichtlich ist[4]).

Bei Ricinusöl und besonders bei Tranen bleibt die Ausbeute häufig hinter der zu erwartenden erheblich zurück. Die im Ricinusöl enthaltene Ricinolsäure ist eine Oxysäure, und ebenso haben die meisten Trane einen hohen Gehalt an oxy-

1) Keutgen, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 588. — 2) A. Guiselin zeigt in „Chimie et Industrie" **16**, 573 bis 774 an Kurven den Verlauf der Verseifung von Fetten unter Druck, woraus hervorgeht, daß bei öfterem Ersatz des glycerinhaltigen Wassers durch frisches Wasser die Verseifung in kürzerer Zeit zu Ende geht. — 3) Seifenindustriekalender 1924, 53. — 4) Tabelle 2 ist dem „Seifenindustrie-Kalender" 1924 entnommen und von Keutgen durch Hinzufügen der in der Praxis erreichten Ausbeute an Rohglycerin 28° Bé ergänzt worden.

Tabelle 1. Theoretischer Gehalt an Fettsäuren und Glycerin in reinen Fetten.

Fett oder Öl	Theoretischer Reinglycerin-gehalt in 100 kg Fett	Menge des bei der Spaltung von 100 kg Fett hinzutretenden Wassers	Menge der in 100 kg Neutralfett enthaltenen Fettsäure
Leinöl	10,57	6,20	95,63
Hanföl	10,54	6,10	95,65
Sonnenblumenöl	10,60	6,22	95,62
Maisöl	10,46	6,14	95,68
Sojabohnenöl	10,51	6,17	95,66
Cottonöl	10,63	6,24	95,61
Erdnußöl	10,60	6,22	95,62
Sesamöl	10,43	6,12	95,69
Ricinusöl	9,94	5,83	95,89
Rüböl	9,80	5,75	95,95
Olivenöl	10,51	6,17	95,66
Klauenöl	10,63	6,24	95,61
Japantran	10,46	6,14	95,68
Waltran	10,30	6,04	95,74
Cottonstearin	10,68	6,27	95,36
Palmöl	10,90	6,40	95,50
Pflanzentalg	10,95	6,43	95,48
Schweinefett	10,70	6,30	95,60
Knochenfett	10,46	6,14	95,68
Talg	10,84	6,36	95,52
Palmkernöl	13,58	7,97	94,39
Cocosöl	13,86	8,13	94,27

dierten Fettsäuren. Besonders ist dies bei Abfall- und Extraktionstranen der Fall. Oxyfettsäuren wirken in hohem Maße emulsionsfördernd, so daß nach der Spaltung schwer trennbare Emulsionen entstehen, welche Glycerinverluste hervorrufen.

Vor einigen Jahren hat J. Kellner[1]) festgestellt, daß die Hydrolyse im Autoklaven und bei der Spaltung durch Säuren stufenweise vor sich geht unter Bildung von Di- und Monoglyceriden. Werden diese niederen Glyceride nicht völlig aufgespalten, so entsteht ein Glycerinverlust, welcher die praktische Ausbeute hinter der berechneten zurückbleiben läßt. Solche Verluste wurden von Eisenstein und Rosauer[2]) wirklich beobachtet.

Aus diesem Grunde und wegen der verschiedenen Fähigkeit der einzelnen Fettsäuren, das Glycerinwasser abzusetzen, sowie wegen des verschiedenen Säuregehaltes der Rohfette darf man die Glycerinausbeute nicht schlechthin aus der Säurezahl der Fettsäuren (bzw. dem Spaltungsgrad) berechnen, sondern muß die Ausbeute genau durch Wägung kontrollieren.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung einer technischen Fettsäure auf analytischer Grundlage hat C. Bornemann[3]) einige rechnerische Behelfe angegeben, welche im nachfolgenden wiedergegeben seien.

1) Chem.-Ztg. 1909, **33**, Nr. 113. Auf die Untersuchungen Kellners wird in einem späteren Kapitel über „Theorie der Verseifung" zurückgekommen werden. — 2) Chem. Rev. 1909, **16**, 127. Auch J. P. Treub bestätigt die Richtigkeit der Kellnerschen Theorie, J. Chim. Physique 1918, **16**, 107 bis 174. — 3) C. Bornemann, Seifens.-Ztg. 1905, **32**, 697. S. Zipser bringt „Neue Rechenmethoden auf Grund der Beziehungen zwischen Glycerin, Neutralfett und Fettsäuren", Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1238 bis 1240.

Tabelle 2. Reinglyceringehalt einiger Fette und Öle und die durchschnittlich erzielte Ausbeute an Rohglycerin.

Namen der Öle und Fette	Gehalt an Reinglycerin im absolut reinen Öl %	Gehalt an Gesamtfettsäuren %	Durchschnittlicher Gehalt an freier Fettsäure im handelsüblichen Öl %	Gehalt an Reinglycerin im handelsüblichen Öl %	Gehalt an Rohglycerin 28° Bé im handelsüblichen Öl %	Durchschnittliche Ausbeute an Rohglycerin 28° Bé in der Praxis %
Cottonöl	10,6	95 bis 96	Spur	10,6	12,05	9,9
Erdnußöl	10,4	95,8	5 bis 20	8,3 bis 9,9	9,43 bis 11,25	7,5
Hanföl	10,4	95	1 „ 2	10,3 „ 10,4	11,70 „ 11,82	7,9
Cocosöl	13,9	94 bis 94,5	3 „ 5	13,2 „ 13,5	15,0 „ 15,34	12,0 bis 12,2
Cocosöl, abfall.	—	94 „ 94,6	15 „ 40	8,3 „ 11,8	9,43 „ 13,41	9,0 „ 11,25
Knochenfett	10,5	95	20 „ 50	5,2 „ 8,4	5,91 „ 9,55	4,2 „ 6,98
Leinöl	10,5	95,5	1 „ 2	10,4 „ 10,5	11,82 „ 11,93	9,5 „ 9,6
Leindotteröl	10,0	95	0,5 „ 1,5	10,0	11,37	7,3 „ 7,7
Maisöl	10,4	94 bis 96	1 „ 10	9,3 bis 10,3	10,57 bis 11,70	7,5 „ 8,25
Olivenöl	10,3	95	2 „ 25	7,7 „ 10,2	8,75 „ 11,59	9,5 „ 10,0
Palmkernöl	13,3	94 bis 94,5	4 „ 8	12,2 „ 12,8	13,87 „ 14,55	11,8 „ 12,0
Palmöl	11,0	95	10 „ 50	5,5 „ 10,0	6,25 „ 11,37	4,0 „ 10,1
Pferdefett	10,6	95 bis 96	1 „ 3	10,5 „ 10,6	11,93 „ 12,03	9,2 „ 10,0
Ricinusöl	9,8	94,5 „ 95	0,5 „ 10	8,8 „ 9,8	10 „ 11,14	7,5 „ 8,0
Rindertalg	10,7	95,6	5,0	10,2 „ 10,4	11,59	10,0 „ 10,2
Rüböl	9,7	95	1 bis 7	9 „ 9,7	10,23 bis 11,02	7,4 „ 8,6
Sesamöl	10,3	95,5	5 „ 15	8,7 „ 9,8	9,89 „ 11,14	8,5 „ 9,1
Sojabohnenöl	10,4	95,5	0,8 „ 1,5	10,2	11,59	9,9 „ 10,0
Sonnenblumenöl	10,4	95	1 „ 5	9,9 bis 10,3	11,25 bis 11,70	9,1 „ 9,8
Sulfuröl	—	95	30 „ 60	4 „ 7	4,55 „ 7,95	3,5 „ 6,0
Schweinefett	10,6	94 bis 96	0,5 „ 1	10,5 „ 10,6	11,93 „ 12,05	9,5 „ 10,1
Pflanzentalg	10,9	94 „ 95	1 „ 3	10,5 „ 10,8	11,93 „ 12,28	9,5 „ 10,2
Trane	10,0	94 „ 95,5	2 „ 20	8 „ 9,8	9,09 „ 11,14	6,5 „ 8,5
Abfalltrane	10,0	95,5 „ 98,5	20 „ 50	5 „ 8	5,7 „ 9,04	4,8 „ 7,2

In der Tabelle 3 bedeuten:

M = Molekulargewicht der Fettsäuren,
M_1 = „ des zugehörigen Fettes,
V = Verseifungszahl der technischen Fettsäuren,
E = Esterzahl der technischen Fettsäuren,
N = Neutralisations- oder Säurezahl der technischen Fettsäuren,
K = Gramm-Molekel Ätzkali = 56 g.
$z = M_1 - 3\,M = 38$,
a = Prozent wirkliches Fett } im technischen Fett,
b = Prozent Unverseifbares } im technischen Fett,
c_1 = zersetztes Fett in Prozent vom wirklichen Fett,
c = zersetztes Fett in Prozent vom technischen Fett,
y = Prozent Fettsäure,
y_1 = Prozent unzersetztes Fett } in der technischen Fettsäure.
y_2 = Prozent Unverseifbares } in der technischen Fettsäure.

Tabelle 3.

Gesucht	Gegeben	Gesuchte Formel
V	N, E	$V = N + E$
c	N, V	$c = \frac{100\,N}{V}$
M	y, N	$M = \frac{10\,K y}{N}$
M_1	y_1, E	$M_1 = \frac{30\,K y_1}{E}$
y	E, N, V	$y = \frac{(3000\,K - zE)\,c}{30\,K V}$
y	E, c	$y = \frac{(3000\,K - zE)\,c}{3000\,K}$
y	E, N, V, Y_2	$y = \frac{[30\,K\,(100 - y_2) - zE]\,N}{30\,K\,V}$
y_1	y	$y_1 = 100 - y$
y_1	y, y_2	$y_1 = 100 - (y + y_2)$
y_1	N, E, V	$y_1 = \frac{(3000\,K + zN)\,E}{30\,K\,V}$
a	N, y_2	$a = \frac{100\,[30\,K\,(100 - y_2) + zN]}{3000\,K + zN}$
b	N, y_2	$b = \frac{3000\,K y_2}{3000\,K + z\,N}$

b) Die Ausführung der Spaltung im Autoklaven.

1. Ausblasen der Öle und Vorreinigung derselben zur Spaltung.
2. Füllung des Autoklaven und Behandlung des Öles im Autoklaven unter Druck.
3. Zersetzung der gebildeten Zinkseifen und Reinigung der erhaltenen Fettsäuren.

1. Ausblasen des Öles und Vorreinigung der Fette für die Spaltung.

Die Rohmaterialien werden in der Fabrik angeliefert in Kesselwagen, eisernen Fässern und hölzernen Fässern[1]) oder Hartholzfässern von ca. 180 kg Inhalt, sog. Barrels[2]). Die erste Arbeit besteht nun darin, das Öl aus diesen Versandgefäßen in den Betrieb zu leiten. Bei den Kesselwagen, welche hauptsächlich zur Beförderung von Palmkernöl und Leinöl im Gebrauch sind, ist dies verhältnismäßig einfach. Das Palmkernöl, das bei gewöhnlicher Temperatur (außer im Hochsommer) fest ist bzw. eine butterartige Konsistenz hat, wird mit Hilfe der in dem Kessel-

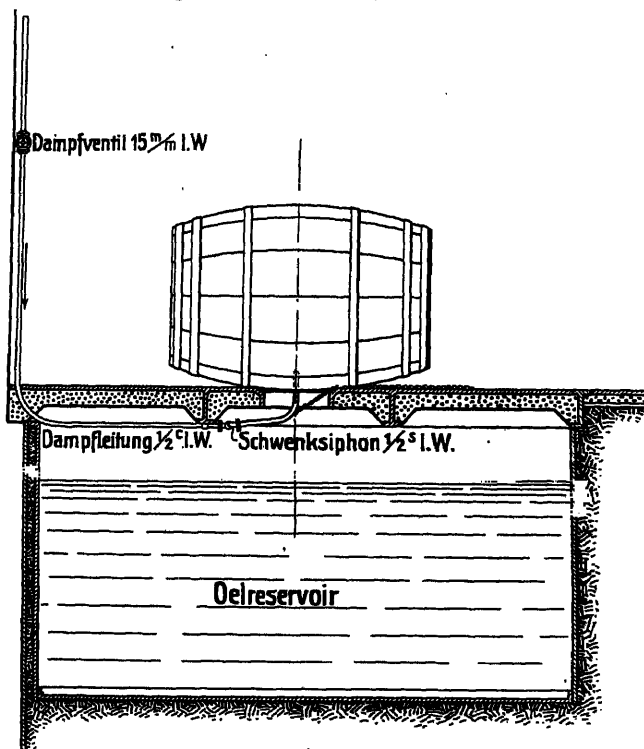



Fig. 1. Ausdampfvorrichtung.

wagen befindlichen Dampfschlange erhitzt und läuft dann von selbst in den Vorratsbehälter, ebenso das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Leinöl.

Das in Fässern befindliche feste Öl oder Fett wird im allgemeinen mit Dampf ausgeblasen. Eine bequeme, von Weber & Seeländer, Helmstedt in Br. ausgeführte Vorrichtung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Bei einigen Fetten oder festen Ölen ist es manchmal wünschenswert, die Fässer ohne Einblasen von offnem Dampf zu entleeren, z. B. um eine Emulsionsbildung zu verhindern. Das Fett muß dann herausgeschmolzen werden, wozu eine Einrichtung, wie sie z. B. von der Firma Volkmar Hänig & Comp., Heidenau bei Dresden, gebaut wird (D.R.G.M. 536061 vom 6. I. 1913) dient[3]).

1) In der Nomenklatur des Handels werden als „Fässer" schlechthin große Gebinde im Gegensatz zu „Barrels" bezeichnet. — 2) Näheres darüber siehe dieses Handbuch I, 752. — 3) Seifens.-Ztg. 1913, 40, 170.

In das Faß, dessen Deckel entfernt wurde und welches sich auf einem mit Rädern versehenen, auf genügend stark geneigten Schienen laufenden Gestell befindet, wird ein Heizkörper, eine Schlange od. dgl. eingeführt, welcher mit indirektem Dampf geheizt wird. Durch das Schmelzen des Fettes dringt der Heizkörper allmählich immer weiter in das Faß bis zu dessen Rückwand, da dieses selbsttätig gegen den Heizkörper drückt. Das ausgeschmolzene Fett tropft dabei in ein Sammelgefäß unter den Schienen. Für größere Betriebe baut dieselbe Firma eine andere Vorrichtung, welche in Fig. 2 abgebildet ist. Die Wirkungsweise ist die folgende: Die Fässer werden mit der offenen Seite auf geheizte Schlangen auf-

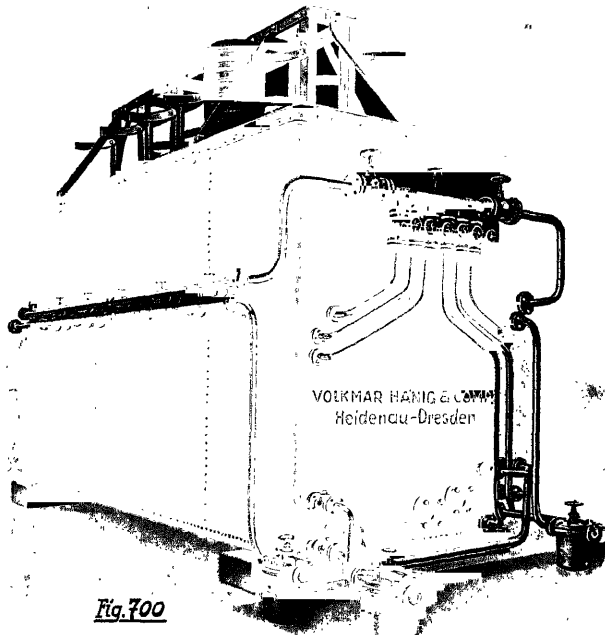



Fig. 2. Vorrichtung zum Ausschmelzen von Fässern ohne offenen Dampf. System Volkmar-Hänig.

gesetzt, welche unter jedem der über dem Behälter angeordneten Faßbügel angebracht sind und sich schnell in das Fett hineinschmelzen. Außerdem sind noch im Behälter selbst Dampfschlangen angebracht, welche die mit dem abfließenden Fett herunterfallenden Fettklumpen noch vollends zum Schmelzen bringen. Bei diesen Ausschmelzmethoden wird das Fett gleichzeitig getrocknet.

Das auf die eine oder andere Weise in den Vorratsbehälter gebrachte Fett muß nun, um eine gute Spaltung, d. h. helle und hoch gespaltene Fettsäuren zu ergeben, einer geeigneten Vorbehandlung unterworfen werden. Dies geschieht am besten in einem unten konischen Kessel, sog. Spitzkessel (Fig. 3), etwa in der Form eines Siedekessels mit zylindrischem Oberteil. Der Kessel muß innen mit 4 bis 5 mm starkem Blei ausgekleidet sein und eine gelochte Schlange aus Blei oder besser aus Kupfer enthalten zur Einführung von direktem Dampf oder Druckluft. Anstatt Druckluft kann man auch ein Dampfstrahlrührgebläse verwenden

und dieses an die Dampfschlange anschließen. Besser ist es zwar, für das Gebläse eine eigne Schlange zu benutzen, da Rührgebläse, um gut zu funktionieren, Rohre von größerem Durchmesser verlangen als Dampfschlangen. Ferner ist eine geschlossene Dampfschlange aus Blei oder Kupfer zum Erhitzen notwendig.

Ehe man zur chemischen Vorreinigung der Fette geht, läßt man sie in dem Ausdampfbehälter in der Wärme möglichst lange absitzen und klären, damit sich nicht nur Spundlappen u. dgl., sondern auch feinere mechanische Verunreinigungen und ebenso das Ausdampfwasser gut absetzen. Nicht nur die groben, sondern auch die feineren Verunreinigungen werden bei der Vorreinigung mit Schwefelsäure von dieser angegriffen unter Bildung dunkel gefärbter Oxydationsprodukte, welche nicht nur die Farbe der Fette bzw. der Fettsäuren ungünstig beeinflussen, sondern auch nachteilig auf die Spaltung wirken. Das Ausdampfwasser zieht man vor dem Befördern des Fettes in das Vorreinigungsgefäß ab,

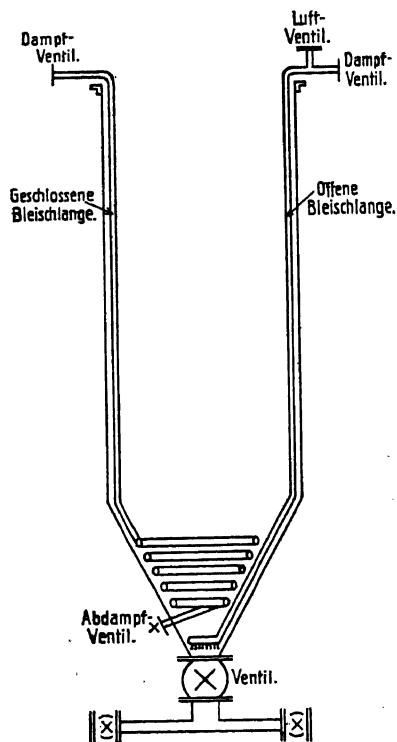



Fig. 3. Spitzkessel.

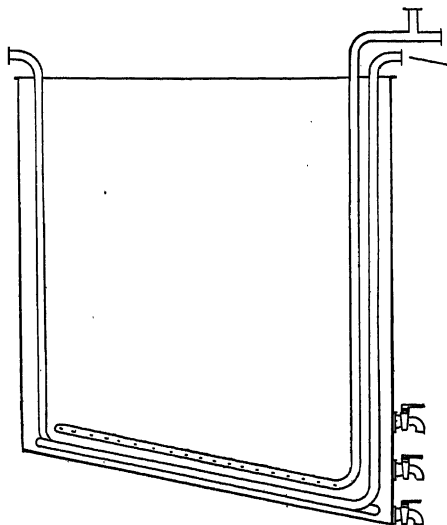



Fig. 4. Vorreinigungsbehälter.

denn es enthält nicht selten einen Teil der im Fett vorhanden gewesenen, wasserlöslichen Verunreinigungen, wie Leimsubstanzen u. dgl. Man tut daher auch gut, zwei oder mehrere Ausdampfbehälter aufzustellen, um dem Fette Zeit zu geben, sich genügend zu klären. Wenn diese Reservoire einen Boden mit Gefälle nach vorne haben, kann man nach dem Absitzen unten das Wasser und die mechanischen Verunreinigungen fast bis auf den letzten Rest ablassen, bis klares Fett kommt, welches man dann in das Vorreinigungsgefäß befördert. Außer Spitzkesseln werden auch vielfach ausgebleite eiserne oder hölzerne Behälter mit schrägem Boden (Fig. 4) benutzt, welche mit Dampf- und Rührluft-Schlangen ausgerüstet sind wie die ersteren. Sie eignen sich besonders gut zum gründlichen Auswaschen der mit Säure behandelten Öle, da man aus ihnen die Waschwässer und etwaigen Bodensatz, wie schon gesagt, bis auf den letzten Rest abziehen kann.

Die Vorreinigung der Rohmaterialien für die Spaltung ist je nach der Art des Fettes verschieden, da sich nicht alle Fette gleich gut zur Spaltung eignen.

Der Angriff des Spaltmittels geschieht am besten, wenn das Fett rein ist. Schädlich für die Spaltung bzw. die Spaltung verzögernd wirken Eiweiß-, Leim-, Harz- und Pektinstoffe, ganz gleich, ob sie tierischen oder pflanzlichen Ursprungs sind[1]).

Ihre Schädlichkeit macht sich in zwei Richtungen geltend, indem sie einerseits die Fetteilchen einhüllen und so die Wirkung der Chemikalien und des Wassers abschwächen, andererseits sich selbst bei der hohen Temperatur dunkel färben. Diese Färbung ist durch keinerlei Mittel mehr aus dem Fette zu entfernen.

Ferner können leimige Substanzen auch dadurch bei der Spaltung zu sehr unangenehmen Störungen führen, daß sie ein Schäumen der Masse im Autoklaven herbeiführen. Es kann dabei vorkommen, daß durch den Dampfaustritt die schäumende Masse mit fortgerissen wird und so Substanzverluste entstehen. Ein derartiges Verhalten hat man besonders an einigen Fischfetten beobachtet.

Der schädliche Einfluß der Verunreinigungen des Fettes macht sich nach beendeter Spaltung dadurch sehr störend bemerkbar, daß die Fettsäuren, besonders Tranfettsäuren, mit dem Glycerinwasser bei Anwesenheit von Schleimstoffen oder Eiweißstoffen eine ziemlich haltbare Emulsion bilden, die sich nur langsam und unvollkommen trennt. Dies bedingt bedeutende Glycerinverluste, da die von der zinkseifenhaltigen Fettsäure zurückgehaltenen Reste des Glycerinwassers sich erst bei der Behandlung derselben mit Schwefelsäure aus dem Fette abscheiden[2]). Sie gehen dann natürlich in das saure, zinksulfathaltige Waschwasser über und gehen mit diesem verloren.

Zur Wiedergewinnung des in das Säurewasser übergegangenen Glycerins hat J. Kellner in Aussig ein Verfahren angegeben (D.R.P. 208806). Er scheidet mit Alkalien oder Alkalicarbonaten das Metalloxyd ab, welches erneut zur Fettspaltung verwendet werden kann, neutralisiert das Filtrat, befreit es durch Eindampfen von den darin gelösten Salzen und will so ein Rohglycerin mit nur 1,5 bis 1,6% Asche (Na_2SO_4) erhalten. Die Neuheit des Verfahrens erscheint zweifelhaft, denn es sind Versuche in ähnlicher Tendenz bereits früher in der Fettspaltungsindustrie gemacht worden, die man aber wegen der Umständlichkeit des Verfahrens und der zweifelhaften Rentabilität wegen nicht weiterverfolgt hat. Etwas besser soll die Anwendung von Ammoniak sein.

Es scheint daher am sichersten, solche durch die Emulsionsbildung zwischen Fettsäuren und Glycerinwasser bedingten Glycerinverluste durch gründliche und sachgemäße Vorreinigung der Fette vor der Spaltung, welche auch aus diesem Grunde durchaus notwendig ist, zu vermeiden. Die Vorreinigung der Fette geschieht im allgemeinen durch eine Behandlung mit Schwefelsäure, wobei deren Konzentration und die Temperatur, bei welcher die Vorreinigung vorgenommen wird, den verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Fette möglichst anzupassen ist. Eine besonders gründliche Vorreinigung ist bei Tranen minderer Qualität, Nachschlagölen, Fetten und Ölen, welche mittels Extraktion aus Abfallprodukten gewonnen wurden, kurz allen Fetten, welche besonders reich an Schleim-, Eiweißstoffen und ähnlichen Verunreinigungen sind, sehr notwendig und häufig durch

1) Vgl. Stiepel, Seifenfabrikant 1905, 25, 526ff., Heller, ibid. 528. — 2) Zur Wiedergewinnung des von der Fettsäure zurückgehaltenen Glycerins hat man vorgeschlagen (Seifenfabrikant 1891, 11, 666), bei mangelhafter Trennung der kalkseifehaltigen Fettsäure von dem Glycerinwasser in den Stearinfabriken das bei der Zersetzung erhaltene Säurewasser mit frischer Schwefelsäure verstärkt bei der jeweilig folgenden Operation wieder zu verwenden und so durch zweimalige Wiederholung dieser Operation das Glycerin im Säurewasser anzureichern. Dieses Säurewasser soll dann mit Kalk neutralisiert werden und die abfiltrierte Glycerinlösung eingedampft werden.

eine Behandlung mit Schwefelsäure allein nicht zu erzielen. Hier empfiehlt es sich sehr, eine kurze Vorbehandlung mit einer guten Silicaterde vorzunehmen, denn diese hält große Mengen genannter Verunreinigungen zurück. Zu diesem Zwecke wird das vorher geklärte Fett wasserfrei gemacht, erhitzt und darauf mit 0,5 bis 3% feinstgemahlener Silicaterde gut verrührt und darauf filtriert.

Auf solche Weise vorbehandeltes Fett läßt sich viel besser und mit weniger Schwefelsäure vorreinigen, ergibt höhere und raschere Spaltungen und neigt weniger zu Emulsionsbildung[1]).

Es sei hier zwischengeschaltet, daß man Trane und alle Öle, welche leicht oxydierbare Glyceride oder Fettsäuren enthalten, nicht mittels Druckluft verrühren soll, da die sich dabei bildenden Oxydationsprodukte stark emulsionsfördernd wirken.

Ohne sorgfältigere Reinigung spalten sich am besten Fette, welche in gewöhnlicher, handelsüblicher Ware schon sehr rein vorkommen. Dies sind vor allem Palmkernöl, Cocosöl und amerikanisches Cottonöl (Baumwollsaatöl). Die Reinigung dieser Öle ist daher sehr einfach. Etwas schwieriger gestaltet sie sich bei Leinöl und englischem Cottonöl. Bei letzterem ist der Unterschied in der Reinheit gegenüber dem amerikanischen Cottonöl durch die Fabrikationsweise bedingt. Während nämlich das amerikanische Cottonöl am Produktionsort direkt aus der Saat in frischem Zustande geschlagen wird, muß die in England zu Öl verarbeitete Saat erst eine längere Seereise durchmachen, und zwar wird sie in der Regel im ungeschälten Zustande verschifft, hauptsächlich aus Ägypten. Auf der [l]angen Reise im heißen Klima unterliegt die Saat einer leichten Gärung oder Oxy[d]ation und Zersetzung, und die Produkte derselben gehen natürlich in das Öl [ü]ber. Das Öl wird nun meist einer kräftigen Raffination unterworfen, so daß das [n]eutrale Öl keinerlei Farbunterschiede gegenüber dem amerikanischen Öl zeigt[2]). [B]ei der Spaltung aber zeigt sich doch ein Unterschied insofern, als das englische [C]ottonöl etwas dunklere Fettsäuren gibt als ein amerikanisches von gleicher Farbe, [w]ie ja auch bei direkter Verseifung des neutralen Öles mit Alkalien englisches [C]ottonöl ein in der Farbe und der Farbbeständigkeit geringeres Produkt liefert [a]ls amerikanisches. Deutsches Cottonöl verhält sich wie englisches.

Schwieriger für die Spaltung zu reinigen sind besonders (außer den schon er[w]ähnten Nachschlagölen) Sesamöl, Mohnöl, Erdnußöl usw. und die tierischen Ab[fa]llfette[3]). Die Nachschlagöle werden erhalten durch Nachpressen unter höherem [D]ruck und bei höherer Temperatur von Saatkuchen, welche bereits einmal vorge[pr]eßt wurden. Sie enthalten naturgemäß mehr Eiweiß und Pektinstoffe als die [er]sten Pressungen[4]).

Auch Sulfuröl gehört in diese Klasse von Fettstoffen, erfordert jedoch insofern [ei]ne modifizierte Behandlung, als es außer einem hohen Gehalt an Pektinstoffen [no]ch eine andere Eigenschaft hat, nämlich einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren.

Die Behandlung der Öle im Vorreinigungsgefäß erfolgt nach folgenden Regeln:

---

1) E. Böhm weist schon 1912 auf die günstige Wirkung bez. Farbe und Spaltung hin, [we]lche durch Bleicherdenbehandlung der Fette erzielt wird. Eine ähnliche Reinigungs[m]ethode hat sich Stiansen, Sandefjord, patentieren lassen (D.R.P. 379123, 7. V. 20). Nach dieser Methode wird das Fett oder Öl auf 40 bis 50° C erwärmt, mit feingemahlenem, calciniertem, mineralischem Phosphat, z. B. Apatit (Calciumphosphat-[Ca]lciumcarbonat), gründlich gemischt und dann in der Wärme 3 bis 4 Stunden absitzen [ge]lassen. Das Öl oder Fett wird vollkommen klar, während sich unten der Apatit mit [Sc]hmutz, schleimigen und anderen Verunreinigungen niedersetzt. — 2) Vgl. Bd. II unter [„C]ottonöl". — 3) Vgl. dieses Handbuch Bd. I, S. 521ff. und Bd. II unter „Abfall[fet]t".— 4) Vgl. G. Benz, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1905, 58; ferner dieses Handbuch Bd. I, [S.] 656.

Palmkernöl, Cocosöl, amerikanisches Cottonöl, reiner Talg usw.

Bei diesen meist sehr reinen Fettstoffen genügt oft ein einfaches Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure. Man bringt die für eine Spaltung notwendige Menge Öl in den oben beschriebenen Spitzkessel, kocht dasselbe mit offenem Dampf auf und setzt auf 2500 kg Öl 20 kg Schwefelsäure 66° Bé zu. Die Schwefelsäure ist vor der Zugabe mit Wasser auf 55° Bé zu verdünnen. (Vorsicht! Die Schwefelsäure ist in das Wasser zu gießen, nicht umgekehrt das Wasser in die Schwefelsäure, weil sonst die Schwefelsäure infolge der starken Erhitzung, welche sich bei dem Mischen ergibt, plötzlich in die Höhe und umherspritzen kann!) Die Schwefelsäure darf nicht über 60° Bé stark sein, weil sie sonst das Öl bräunt; auch 50° Bé starke Säure genügt vollständig. Das Öl soll nun $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit dem Säurewasser durchwallen, ohne jedoch zum Sieden zu kommen; die richtige Temperatur ist 50 bis 70° C. Von anderer Seite wird empfohlen, das Fett mit direktem Dampf auf 100° C zu erhitzen und dann in dünnem Strahl (noch besser mittels Brause!) 1% Schwefelsäure von 50 bis 60° Bé zulaufen zu lassen und nun noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde langsam und stetig, doch ohne zu wallen, durchkochen zu lassen. Der sich bildende Schaum wird abgeschöpft[1]). Das mit Schwefelsäure behandelte Öl läßt man gut absitzen, das Säurewasser wird abgezogen, worauf abermaliges Waschen und Kochen mit 100 bis 200 l Wasser erfolgt, mit nachfolgendem Absitzen und Abziehen des Waschwassers. In dieser Weise wird so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Von großem Vorteile ist es, das Öl einige Stunden absitzen zu lassen, damit sich die Säure vollständig abscheidet, da diese bei der späteren Autoklavenspaltung des Öles schädlich wirkt[2]).

Das gut ausgewaschene Öl kann nun zur Spaltung in den Autoklaven abgelassen werden.

Eine Silicaterde-Vorbehandlung hat auch bei recht reinen Fetten, wie z. B. Talg usw., eine günstige Wirkung. Auch in diesem Falle werden Leim-, Schleim-, Faser-, Eiweiß- und andere Stoffe entfernt mit dem Ergebnis, daß erstens eine Bräunung bei der Schwefelsäurebehandlung nicht zu befürchten ist, zweitens aber, daß man außer besserer Spaltung hellere Fettsäuren erhält als bei der Vorreinigung mit Schwefelsäure oder Tonerdesulfat allein. Die Entfernung der Fremdkörper geht sogar so weit, daß auch die Seifen später eine geringere Neigung zum Nachdunkeln und Ranzigwerden zeigen[3]). Das Ranzigwerden der Seifen stammt ja bekanntlich nicht allein von der Anwesenheit freier Fettsäure. Namentlich dann, wenn aus den Fettsäuren Grundseifen hergestellt werden sollen, ist eine Silicaterde-Vorbehandlung sehr anzuraten.

Etwas schwieriger ist die Vorreinigung des englischen Cottonöls, Olivenöles und Ricinusöles, doch genügt auch hier noch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, nur ist es unter Umständen bei einzelnen Ölen zur rascheren Abscheidung des Säurewassers vorteilhaft, dem Waschwasser etwas Salz zuzusetzen, welches ebenso wie Schwefelsäure emulsionstrennend wirkt. Sonst ist die Behandlung jedoch genau wie beim Palmkernöl, nur ist bei diesen Ölen besondere Aufmerksamkeit darauf zu verwenden, daß die Säure nicht zu konzentriert ange-

1) Vgl. M. Ost, Chem. Umschau 1925, **32**, 11. — 2) Etwa im Fette bleibende Schwefelsäure würde im Autoklaven mit dem zur Spaltung verwendeten Zinkoxyd oder Magnesia lösliches Sulfat bilden. Es würde dadurch nicht nur die Spaltwirkung des Metalloxydes teilweise aufgehoben, sondern es würde auch das Sulfat in das Glycerin übergehen, dessen Aschengehalt erhöhen und damit das Glycerin merklich entwerten. — 3) Keutgen, Chem.-Ztg. 1927, 63.

wendet und das Öl nicht zu heiß gemacht wird, weil hier noch leichter als beim Palmkernöl eine Bräunung des Öles herbeigeführt wird.

Anstatt Salz nimmt man noch besser eine konzentrierte Lösung von Tonerdesulfat, denn wenn bei Anwendung von Salz dieses nicht vollständig aus dem Fett vor der Spaltung ausgewaschen wird, findet man es später im Glycerin als unerwünschten Aschebildner wieder.

Eine andere Gruppe von Ölen umfaßt Leinöl, Holzöl, Maisöl und Sojabohnenöl[1]). Eine Reinigung dieser Öle mit verdünnter Schwefelsäure ist unstreitig von Wirkung, aber ein großer Teil der Schleimsubstanzen wird dabei doch nicht entfernt. Für diese Öle eignet sich ein anderes Reinigungsverfahren, welches von der Firma Sudfeldt & Co., Melle i. H., speziell für Leinöl vorgeschlagen wurde und welches zur Vorreinigung für die Twitchellspaltung bestimmt ist, sich aber auch recht gut bei nachfolgender Autoklavenspaltung eignet. Die Öle werden bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure behandelt. Das Verfahren findet sich bei der Darstellung der Twitchellspaltung ausführlich beschrieben. Es muß nur darauf geachtet werden, daß das von dem Satze abgelassene Öl mit Wasser ausgewaschen wird, da, wie oben bemerkt, freie Schwefelsäure der Autoklavenspaltung entgegenwirkt und eine Erhöhung des Aschegehaltes in dem erhaltenen Glycerin bedingt.

Erdnuß- und Sesamöl werden ähnlich wie Kernöl oder Cottonöl vorgereinigt, jedoch bei niedrigerer Temperatur. Sie werden mit direktem Dampf auf 30° C vorgewärmt und dann mit Rührgebläse oder Druckluft und direktem Dampf verrührt, wobei 0,5 bis 1% Schwefelsäure 55 bis 60° Bé zugesetzt wird. Die Temperatur soll 35° nicht übersteigen. Es folgt dann Absitzen und Auswaschen mit Wasser.

Eine weitere, besonders zu behandelnde Gruppe sind die Trane[1]), von denen besonders die hellen und geruchsschwachen Qualitäten vorzüglich zur Spaltung geeignet sind[2]). Diese dürfen vor der Spaltung bei der Reinigung vor allem nicht mit Schwefelsäure zu hoher Konzentration behandelt werden. Der Tran wird durch Schwefelsäure, wenn sie nicht ganz verdünnt ist, gebräunt, und diese Bräunung läßt sich nicht oder nur sehr schwer wieder entfernen. War die Bräunung nicht gar zu stark, so kann man sie auf folgende Weise wieder beseitigen. Der gebräunte, vom Sauerwasser getrennte Tran wird mit indirektem Dampf auf 80 bis 90° C vorgewärmt. Dann wird unter gutem Umrühren konzentrierte Natronlauge (40 bis 45° Bé) in feinem Strahl zulaufen gelassen, worauf noch ca. 20 Minuten gerührt wird. Auf 100 kg Tran nimmt man soviel Lauge, als 0,5 bis 1% Ätznatron entspricht. Durch die Einwirkung der starken Natronlauge werden die die Bräunung hervorrufenden Substanzen zum Gerinnen gebracht, bleiben jedoch im Tran, welcher noch dunkler wird, suspendiert. Es wird nun, während direkter Dampf eingeleitet wird, soviel Schwefelsäure 10° Bé hinzugesetzt, nicht nur, als genügt, die vorher hinzugegebene Lauge zu neutralisieren, sondern noch ein kleiner Überschuß. Der Tran wird wieder hell, und bei dem nun folgenden Absitzen scheiden sich mit dem Sauerwasser dunkle, harzige Teilchen aus. Der Tran muß nachher gründlich gewaschen werden. Man tut aber besser, eine Bräunung zu vermeiden, und greift deshalb zu weniger aggressiven Mitteln. Wohl geeignet sind Kochsalz und Alaun, welch letzteres vorteilhaft durch schwefelsaure Tonerde ersetzt werden kann. Beide Mittel, besonders aber das letztere, wirken auf die Eiweißstoffe koagulierend[3]) und können in der Weise angewendet werden, daß das Öl mit der Lösung

---

1) Vgl. die betreffenden Abhandlungen in Bd. II dieses Handbuches. — 2) Über Spaltung von Tranen vgl. F. F. Knorr, Seifens.-Ztg. 1918, 45, Nr. 8, 10, 12, 14. — 3) Vgl. Bd. I, S. 655.

gekocht wird. Da aber häufig Wasser und Trane eine Emulsion bilden, so ist folgendes Verfahren empfehlenswert: Der Tran wird auf 80 bis 100° C erwärmt, worauf man Wasser, welches sich etwa abgesetzt haben sollte, abzieht. Nun wird das Rührgebläse[1]) oder, falls vorhanden, das Rührwerk angestellt und unter starkem Rühren 1 bis 2% vom Gewicht des Öles trockenes Salz oder trockner, krystallisierter Alaun bzw. schwefelsaure Tonerde über den Tran gestreut. Diese Salze koagulieren die Eiweißstoffe und nehmen zugleich das überschüssige Wasser auf, so daß die Emulsionsbildung nach Möglichkeit vermieden wird. Dunkle Trane, deren Fettsäuren ohnehin destilliert werden müssen, reinigt man am besten mit konzentrierter Schwefelsäure vor. Ein Vorversuch im Laboratorium, um festzustellen, wie weit man gehen darf mit der Konzentration der Schwefelsäure, ohne befürchten zu müssen, daß auch der Tran selbst und nicht nur die Verunreinigungen von der Säure angegriffen werden, ist sehr zu empfehlen. Eine Abänderung der gewöhnlichen Arbeitsweise besteht darin, daß man in den auf etwa 80° C angewärmten, möglichst wasserfreien Tran zum Kochen gebrachte Schwefelsäure von 30° Bé einlaufen läßt, eine Zeitlang kochen und darauf rasch erkalten und absitzen läßt mit darauffolgendem Auswaschen. Bei allen niederen Tranen und allen zur Emulsionsbildung neigenden Fetten und Ölen ist die schon erwähnte Silicaterdebehandlung sehr zu empfehlen. Zur Emulsionsbildung neigen ganz besonders auch Sulfuröl, Nachschlagöle und manche tierische Abfallfette, besonders Leimfett u. dgl.[2]).

Schon beim Ausblasen vereinigen sich diese Fette mit dem Kondenswasser des Ausblasedampfes zu einer untrennbaren Emulsion, und wenn die Öle in den Vorreinigungsbehälter gebracht werden, so bildet sich in der Regel eine gleichförmige Masse, aus welcher sich kein Wasser mehr abscheidet. Vor allem ist es nun nötig, das Wasser zu entfernen. Das geschieht wieder durch Schwefelsäure unter Anwendung des Rührgebläses. Nachdem das Öl auf ca. 100° C angewärmt ist, werden unter fortwährendem Gang des Rührgebläses ca. 2 bis 5 % Schwefelsäure von höchstens 60° Bé Stärke zugegeben. Die Menge der zuzugebenden Schwefelsäure ist je nach der Natur des Öles verschieden. Es gibt Öle, bei welchen 2% genügen, andere trennen sich von dem aufgenommenen Wasser erst mit 5% Schwefelsäure. Mit dieser Menge wird man meistens auskommen. Zur Feststellung der nötigen Menge gibt es nur einen Weg, den Versuch.

Ist die Schwefelsäure unter gutem Umrühren hinzugegeben, so rührt man noch $^1/_4$ Stunde und läßt dann absitzen. Ist nach dieser Viertelstunde noch kein Wasser abgeschieden, was man am besten an einer kleinen Probe erkennen kann, die man in einem Standzylinder auf die Seite stellt, so gibt man ein weiteres Prozent Schwefelsäure hinzu, wartet wieder einige Zeit und fährt so fort, bis das Wasser sich aus der Emulsion abscheidet. Ist dies geschehen, so läßt man einige Stunden absitzen und zieht dann das saure Wasser ab. Die Temperatur des Öles wird nun mittels der geschlossenen Dampfschlange auf ungefähr 80° C erhalten, das Rührgebläse angestellt, und genau wie bei Tranen Salz oder in diesem Falle besser schwefelsaure Tonerde darübergestreut.

Es bildet sich Schaum, welcher die Eiweißstoffe enthält und abgeschöpft werden muß. Sobald das Öl keinen Schaum mehr ausstößt, ist die Reinigung vollendet, und man braucht dasselbe nur noch mit Wasser oder stark verdünnter Schwefelsäure (1 proz.) auszuwaschen. Unbedingt nötig ist dies aber nicht, aber man erhält klarere Fettsäuren. Werden Trane nach dem zuletzt beschriebenen Ver-

1) Über Rührgebläse und Luftrührapparate vgl. Bd. I, 668. — 2) Vgl. die Abhandlungen über diese Öle und Fette in Bd. II.

fahren gereinigt, so ist natürlich bei Anwendung der Schwefelsäure mit größter Vorsicht zu verfahren und dieselbe in entsprechender Verdünnung anzuwenden.

Man kann diese recht umständliche und zeitraubende Arbeit dadurch vermeiden, daß man das Öl oder Fett nicht mit Dampf ausbläst, sondern in der schon oben beschriebenen Weise „trocken" aus den Fässern herausbringt. Man vermeidet, wie gesagt, die lästigen Emulsionen und kann alsbald mit der Silicat- oder Schwefelsäure-Vorreinigung beginnen[1]).

Die tierischen Abfallfette sind in der Regel dunkel. Um aus diesen ebenfalls eine hellere Fettsäure zu erhalten, unterwirft man sie zweckmäßig vor der Spaltung der Bleichung durch Bichromat.

Das Fett wird erst mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und das Wasser gut abgezogen, und dann wird die bekannte Bleichmischung von $1^1/_2$ kg Wasser mit $^1/_2$ kg darin gelöstem Bichromat und 2 kg Schwefel- oder Salzsäure auf 100 kg Fett zugegeben[2]). Dann wird mit dem Rührgebläse durchgearbeitet, bis die Blei-

1) A. Rost (Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 827) trennt Emulsionen durch Zugabe von Formaldehyd (etwa 0,3%), welches die Eiweißstoffe koagulieren soll (D.R.P. 251848 vom 13. IX. 1911). Eine andere Methode, um hartnäckige Emulsionen zu trennen, und welche vom Verfasser wiederholt erfolgreich angewandt wurde, besteht darin, daß man die ganze Emulsion durch Lavalsche Separatoren laufen läßt. Wahrscheinlich würden sich die Sharpless'schen sog. Superzentrifugen auch für diesen Zweck eignen.

2) Vgl. die ausführlichen Mitteilungen über Chromatbleiche in Bd. I, S. 735; ferner die ebenfalls sehr ausführlichen Mitteilungen über Fett- und Ölbleichung mittels Bichromat, Permanganat, hydroschwefeliger Säure usw. von Keutgen, Seifenfabrikant 1915. — Die Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt, empfiehlt die Bleichung von Fetten mittels 60proz. Wasserstoffsuperoxyd (D.R.P. 391553 vom 21. XI. 1922). — L. Müller (Seifens.-Ztg. 1925, 909) behauptet, gebleichte Fette, wie Knochenfette, Cottonöl, Abdeckerei- und havarierte Abfallfette gäben durch Spaltung stets dunkle Fettsäuren durch Einwirkung der hohen Spalttemperatur auf Schleim-, Eiweiß- und Harzstoffe, trotz Vorreinigung. Augenscheinlich war aber die Vorreinigung nicht mit genügender Sorgfalt durchgeführt, um genannte Verunreinigungen zu entfernen. — Nach brieflicher Mitteilung von Hans Heller, Magdeburg, enthält manchmal das Glycerin aus Fetten, welche mit Chlor gebleicht waren, bis zu 0,8% Asche. Im Fett war augenscheinlich noch Chlor vorhanden, vielleicht in Form von Säurechloriden. Im Autoklaven bildete sich wahrscheinlich Salzsäure, welche sich sofort mit dem anwesenden Zinkoxyd bzw. der Zinkseife zu Zinkchlorid umsetzte. Dieses wurde mit Ammoniak aus dem Glycerinwasser nur unvollständig entfernt und ging infolgedessen als Zinkoxyd in die Asche.

Auf eine besondere Art von Verunreinigung sei noch hingewiesen, welche sich zuweilen in Fetten vorfindet, die mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert sind. Enthält nämlich das Ausgangsmaterial Eisen, so tritt eine teilweise Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs unter Bildung von Perchloräthan ein. Da Rohknochen oft durch Eisenstücke verunreinigt sind, findet sich das Perchloräthan besonders häufig im Tetraknochenfett. Bei der Spaltung des Fettes durch basische Agenzien, wie Magnesia oder Zinkoxyd, wird das Perchloräthan durch das Oxyd unter Bildung eines löslichen Chlorids angegriffen, welches in das Glycerin übergeht. So ergeben derartige Fette häufig sehr aschereiche Glycerine. Ein Gehalt von 0,2% Perchloräthan im Fett führt bereits zu einem Aschegehalt von 3% im Glycerin. Man sieht daher von einer Verarbeitung von Tetrafetten im Autoklaven besser ab, wenn eine Vorprüfung des Fettes die Abspaltung löslicher Chloride anzeigt, zumal derartige Fette auch das Material des Autoklaven angreifen können. Zu dieser Vorprüfung verseift man ein Pröbchen des Fetts mit chlorfreiem Zinkoxyd (oder auch Ätzkali) und zersetzt die gebildete Seife mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Das vom Fett getrennte wässerige Filtrat darf mit Silberlösung sich nur schwach trüben. Bei Bildung eines stärkeren Niederschlags ist das Fett zu beanstanden.

Bei Sulfurölen ist bisweilen ein Angriff des Autoklavenmaterials durch Bildung von CuS beobachtet worden, welches dann auch das Öl schwarz färbt. Bei Spaltung von mit CS_2 extrahierten Ölen ist daher Vorsicht angebracht.

Nach Dr. Béla Lach, Wien, Österr. Pat. 61142 vom 1. VI. 1912, lassen sich die Verunreinigungen, die organische Schwefelverbindungen enthalten, die sonst durch andere Methoden schwer oder gar nicht zu reinigen sind, mit Wasserstoff in statu nascendi entfernen, indem

chung genügend ist, darauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser gut ausgewaschen.

Fettsäuren lassen sich auf diese Weise nicht gut bleichen, da der von dem gelösten Chromoxyd herrührende Stich ins Grüne sich nicht mehr auswaschen läßt.

2. Füllung des Autoklaven und Spaltung unter Druck.

Das entsprechend vorgereinigte Fett wird nun zur Spaltung in den Autoklaven gebracht.

Die gebräuchlichsten Autoklaven sind kupferne Zylinder von 5000 bis 5500 l Fassungsraum, gewöhnlich 1100 bis 1200 mm im Durchmesser und 5000 bis 5500 mm lang bzw. hoch. In denselben können 2500 kg Fett auf einmal behandelt werden. Fig. 5 und 6 zeigen einen solchen Autoklaven, wie er z. B. von der Firma Peter Dinckels & Sohn G. m. b. H., Mainz, gebaut wird. Er besteht aus einem zylindrischen Gefäß von 18 bis 20 mm starkem Kupferblech, doppelt genietet und mit halbkugelförmigem Boden und Kopf (Fig. 8) versehen. Das Dampfzuführungsrohr ist bis auf den Boden durchgeführt und endigt dort in einer glockenartigen Ausweitung, unter welcher zweckmäßigerweise ein Schutzblech angebracht ist, um Korrosionen des Autoklavenbodens durch den einströmenden Dampf zu verhüten. Die anderen Öffnungen haben innerhalb des Autoklaven keine Fortsetzung durch eintretende Rohre.

Manche Konstrukteure leiten den Dampf von unten ein und bringen auch die Entleerungsvorrichtung unten am Boden des Autoklaven an. Einen besonderen Vorteil bietet diese Anordnung jedoch nicht. Béla Lach, der diese Konstruktion zuerst einführte, entwarf auch ein unten im Autoklaven eingebautes sog. autodynamisches Rührwerk nach dem Prinzip des Segnerschen Wasserrades. Durch dieses sollte ein intensives Durchmischen und Durchrühren des Spaltmittels und Wassers mit dem Fett erzielt werden. Diese Annahme war aber falsch. Unten fand zwar ein kräftiges Durchrühren statt, jedoch zeigten Versuche mit dem Rührwerk in einem offenen Autoklaven, daß oben keineswegs eine irgendwie lebhaftere Mischung oder Bewegung eintritt als beim Einleiten des Dampfes auf dem gewöhnlichen Wege. Das war auch nicht anders zu erwarten, denn die Füllung des Autoklaven ist im vorliegenden Falle gewöhnlich etwas über $2^1/_2$ m hoch, und die kurzen Rührarme betätigen sich nur unten am Boden des Autoklaven. Größeren Vorteil bietet folgende Verbesserung Lachs. Der Autoklav ist mit einem kleinen Druckgefäß versehen, welches oberhalb des Apparates angebracht ist und dazu dient, das mit

---

man aus dem zu reinigenden Material durch Vermischen mit Zinkstaub-, Eisen-, Magnesium-, Aluminiumpulver od. dgl. eine Emulsion erzeugt und dieser sodann eine verdünnte Säure zusetzt, zu dem Zwecke, eine durchgreifende Einwirkung des Wasserstoffs auf das gesamte zu reinigende Gut zu erzielen.

Über Vorreinigung der Fette schreibt auch C. Schulz, Chem. Umschau 1925, **32**, 186: „Spaltergebnisse im Autoklavenbetrieb", und betont die Wichtigkeit einer sorgfältigen Vorreinigung.

Robert E. Divine berichtet über Vorreinigung mit Schwefelsäure (Americ. Perfumer 1926, **21**, Nr. 6, 355; deutsch Seifens.-Ztg. 1926, **53**, 654) und erwähnt dabei eine besondere Mischvorrichtung. Das Reinigungsgefäß ist mit einem beweglichen Ablaßrohr versehen (ähnlich den in den meisten Siedekesseln angebrachten Ablaßvorkehrungen), an welches eine sehr leistungsfähige Pumpe angeschlossen ist. Während des Zulaufens der Schwefelsäure in das Fett saugt die Pumpe unten den Inhalt des Gefäßes ab und pumpt ihn oben auf die Oberfläche des Fettes. Auch nach dem Zulauf der Säure bleibt die Pumpe noch $^3/_4$ bis 1 Stunde in Tätigkeit und sorgt für eine ausgiebige Durchmischung von Fett und Schwefelsäure. Es folgt dann Kochen, Absitzenlassen und Abziehen des Säurewassers usw.

Wasser angerührte Spaltmittel aufzunehmen und dieses in den schon unter Druck stehenden Autoklaven abzulassen. Dieser kleine Apparat bietet den Vorteil, daß man die Spaltung rascher einleitet, wenn das Spaltmittel erst dann eingelassen wird, sobald der Autoklav unter Druck steht. Außerdem kann man mittels des

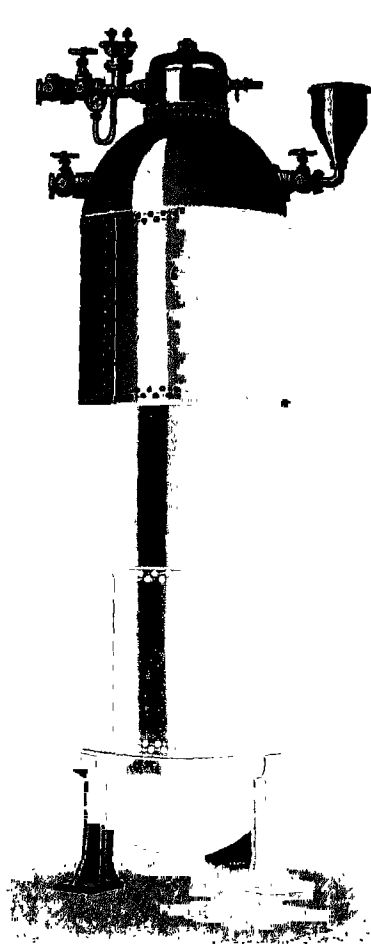
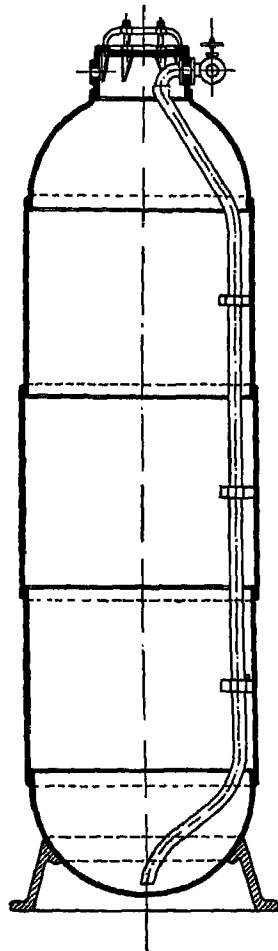



Fig. 5. Fig. 6.
Autoklaven (Ansicht und Schnitt).

kleinen Apparates leicht weiteres Spaltmittel oder Wasser einführen, ohne die Spaltung unterbrechen zu müssen. Er ist aus Eisen und nicht etwa aus Kupfer, da er mit den Fettsäuren des Spaltgutes nicht in Berührung kommt. Fig. 7 zeigt einen derartigen, von Béla Lach entworfenen Autoklaven.

Manchmal wird noch ein besonderes bis auf den Boden gehendes Rohr zum Leerdrücken des Autoklaven eingebaut; gewöhnlich wird dazu das Dampfrohr benutzt, das dann außerhalb des Autoklaven mit einem T-Stück versehen ist, mit Anschlüssen für den Dampf und das abzudrückende Spaltgut. Béla Lach

empfiehlt für die Blechstärke der Autoklaven nahezu das Doppelte der theoretisch berechneten Drucksicherheitsstärke; besonders ist auf sehr vorsichtige und gute Nietung zu achten. Die Armaturen sollen massiv aus bester, zinkfreier Hartbronze hergestellt sein.

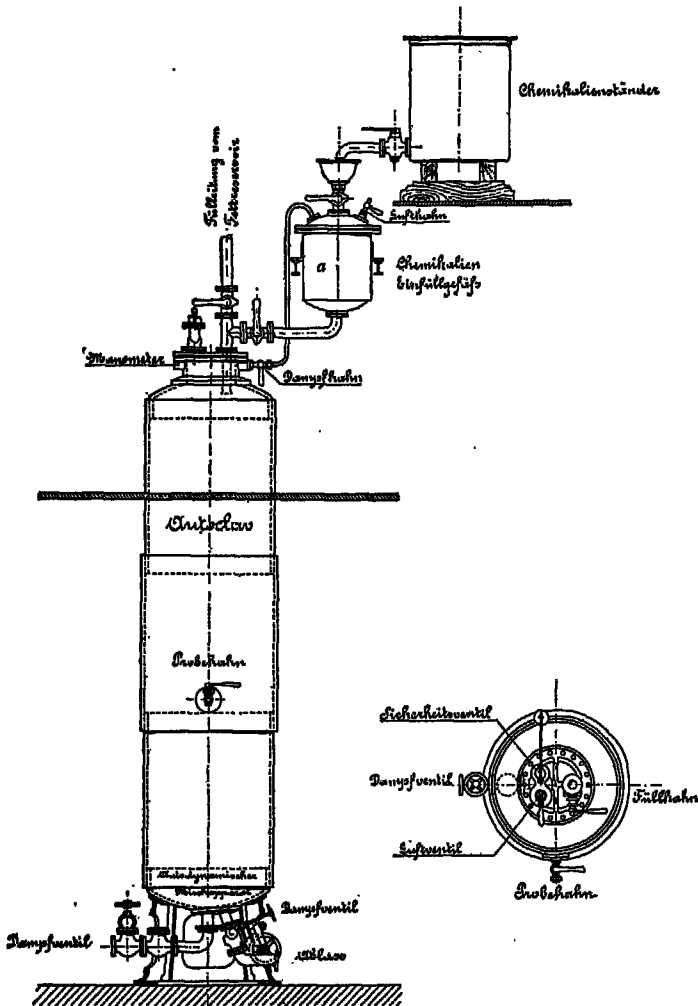



Fig. 7. Autoklav nach Béla Lach.

Eiserne Autoklaven mit Kupfer- oder Bleifütterung hat man früher verworfen. Letztere ist allerdings nicht zu empfehlen, da die Bleifütterung den hohen an sie gestellten Ansprüchen auch nicht im bescheidensten Maße entspricht. Aluminiumfutter bewähren sich in keiner Weise, da sie von den fettspaltenden Oxyden angegriffen werden. Anfangs haben auch kupferne Auskleidungen nicht lange gehalten, aber seit einigen Jahren hat man das Einbringen des Kupferfutters so verbessert, daß sich derartige Autoklaven gut bewähren und immer mehr einführen. Letzteres ist auch schon aus dem Grunde begreiflich, weil sie um rund die Hälfte billiger sind

als Apparate aus reinem Kupfer. Diese müssen überdies vollständig erneuert werden, sobald das Kupfer so weit gelitten hat, daß die Wandstärke den Druckansprüchen nicht mehr genügt. Bei den gefütterten Autoklaven ist das Futter mit verhältnismäßig geringen Kosten zu erneuern, wenn es einmal zu dünn geworden ist. Fig. 9 zeigt einen kupfergefütterten Autoklaven aus Stahlblech im Schnitt, Bauart Peter Dinckels & Sohn G. m. b. H., Mainz, während Fig. 10 einen gefütterten Autoklaven aus Schmiedeeisenmantel mit Rührwerk für einen Betriebsdruck von 15 at in Ansicht veranschaulicht, wie ihn die Firma Volkmar Hänig & Comp., Heidenau-Dresden, baut. Diese Firma baut auch Autoklaven nur aus Kupfer, und beide genannte Firmen liefern auch Autoklaven aus Stahlguß. Diese lassen sich dann verwenden, wenn es auf die Farbe der Fettsäuren nicht sehr ankommt. Egon Böhm hat einige Autoklaven besonderer Bauart konstruiert.

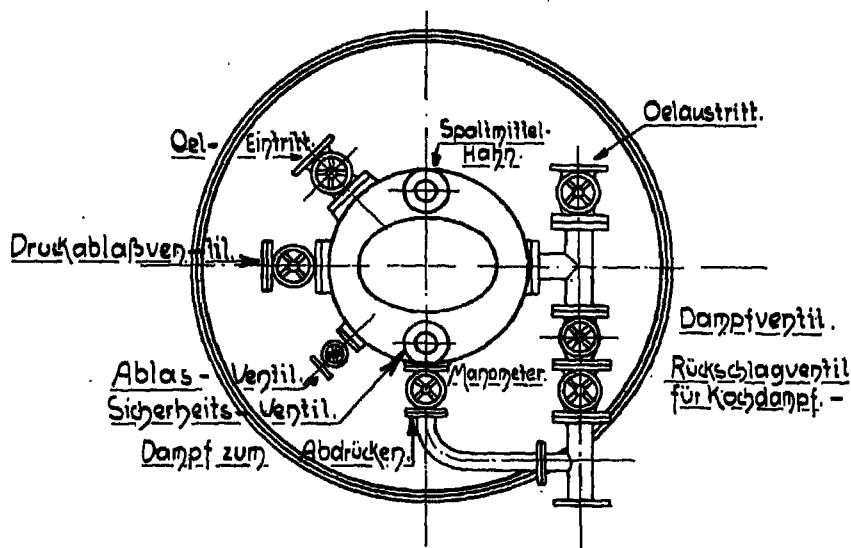



Fig. 8. Autoklavenkopf.

Nach seinem D.R.P. 361321 wird das mit Wasser emulgierte Fett durch ein spiralförmiges Rohr gedrückt, welches sich in einem geheizten Mantel befindet. Nach dem D.R.G.M. 794854 besteht Böhms Autoklav für sehr hohe Drücke aus einem zylindrischen, schmiedeeisernen Gefäß mit Kühlmantel, einer gußeisernen Grundplatte und einem am Fuße durchbrochenen, mit Frederkingrohren heizbaren Zylinder. In diesem inneren Zylinder ist ein Rührwerk eingebaut. Mittels dieses Autoklaven soll es möglich sein, Drücke bis zu 50 at zu erzielen und Fettspaltungen nur mit Wasser durchzuführen. Schließlich hat Egon Böhm noch einen Autoklaven aus Stahlblech mit Kupferfutter und Deckel und Boden aus Stahlblech (Fig. 11) konstruiert. Dieser Apparat ist mit einem, in entgegengesetzten Richtungen arbeitenden Doppelschneckenrührwerk ausgerüstet, welches ein äußerst inniges Durchmischen von Fett und Wasser hervorrufen soll. Der Autoklav wird mittels in einer Schlange zirkulierendem überhitzten Wasser geheizt. Als Spaltmittel wird nur Wasser genommen, und die Spaltung wird bei einer Temperatur von 200 bis 240° C und einem dementsprechenden Druck vorgenommen, wobei unter Umständen bis auf 50 at gegangen wird. Es wird behauptet, man könne innerhalb

$1^1/_2$ bis 3 Stunden Spaltungen bis zu 97% erreichen. Diese Autoklaven haben sich bisher noch nicht allgemeiner einführen können, so daß auch über die Arbeit mit denselben öffentlich Näheres nicht bekannt geworden ist. Die Befürchtung, es müßte bei dem hohen Drucke weitergehende Zersetzung eintreten unter Bildung unverseifbarer bzw. undestillierbarer Anhydride und Lactone, ist nicht von der Hand zu weisen.

Eine rheinische Firma baut gußeiserne Autoklaven für Drücke von 25 bis 50 at für direkte Feuerung[1]) und für Frederkingheizung.

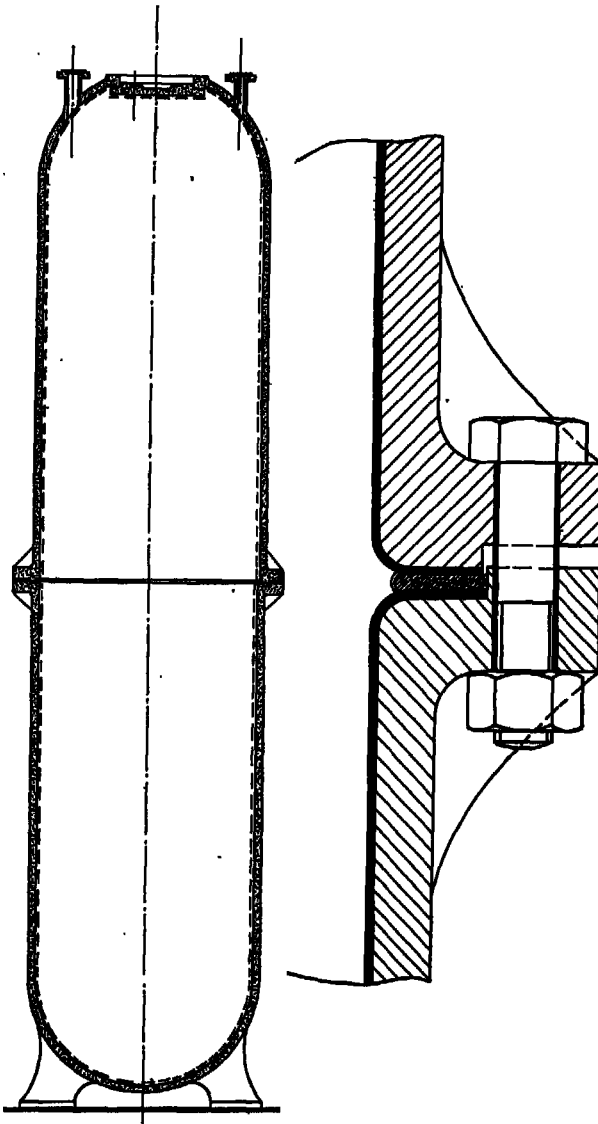



Fig. 9. Gefütterter Autoklav, Bauart Dinckels.

Fig. 10. Gefütterter Autoklav mit Rührwerk, Bauart Hänig & Co., Heidenau b. Dresden.

Bei der Anlage des Autoklaven ist erstens darauf zu achten, daß er nicht zu weit vom Kesselhaus steht, da sonst der Dampf leicht an Spannung einbüßt und

1) Egon Böhm berichtet in Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, 7 über einen derartigen, direkt geheizten Autoklaven für Fettspaltung in der Nähe von Hamburg.

sich an Kondenswasser anreichert, so daß man stark verdünnte Glycerinwässer erhält. In die Dampfzuführung muß ein sicher wirkendes Rückschlagventil eingebaut sein, damit bei etwaigem Fallen des Druckes im Kessel ein Zurücktreten des Autoklaveninhaltes ausgeschlossen ist. Ferner ist erforderlich, daß die Dampfleitung zum Autoklaven unabhängig direkt vom Kessel ausgeht und sich nicht etwa als Zweigleitung an eine weitergehende Hauptleitung ansetzt, welche hinter dem Autoklaven liegende Maschinen und Apparate versorgt. In diesem Falle kann es nämlich vorkommen, daß bei starkem Abfall des Druckes in dem hinter der Abzweigung liegenden Teil der Hauptleitung eine Saugwirkung auf den unter Druck stehenden Autoklaveninhalt ausgeübt wird, infolge deren Autoklavengut in die hinteren Teile der Hauptleitung abgesaugt wird und verloren geht, wobei auch diese Leitung verschmutzt und verstopft wird. Es empfiehlt sich überhaupt, für den Autoklaven einen besonderen kleineren Dampfkessel aufzustellen. Für Fabriken, welche im großen und ganzen vorwiegend reinere Fette und Öle spalten, also mit einem Spaltdruck von etwa 8 bis 10 at auskommen, genügt ein Kessel von 10 bis 12 at, während für solche Fabriken, welche viel mindere Rohmaterialien spalten, ein Kessel von 12 bis 14 at zu empfehlen ist.

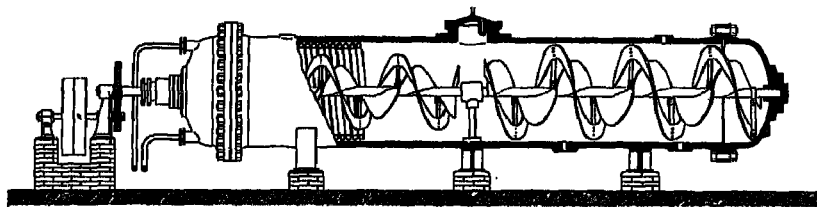



Fig. 11. Autoklav in Stahlblech, nach E. Böhm.
Ausführung: Möller & Schulze A.-G., Magdeburg.

Die Autoklaven müssen gegen Wärmeverlust gut isoliert sein, was in der Regel mittels Holzverschalung geschieht. Diese muß so angebracht sein, daß sie leicht zu entfernen ist, um den Autoklaven selbst jederzeit beobachten und auf Dichtigkeit prüfen zu können. Es ist jedoch darauf zu achten, daß zwischen der Verschalung und dem Autoklaven kein Fett eindringt, weil sonst bei der ziemlich hohen Temperatur eine Autoxydation des Öles eintreten kann mit nachfolgender Entzündung[1]).

Das gut vorgereinigte und ausgewaschene Fett kommt möglichst heiß in den Autoklaven. Man läßt sofort Dampf einströmen, damit das Fett in Bewegung kommt. Dann wird das Spaltmittel und das zur Hydrolyse erforderliche Wasser eingebracht. Das richtige Verhältnis von Wasser zu Fett ist von Wichtigkeit und großem Einfluß auf den Verlauf der Spaltung. Man nimmt 40 bis 45% heißes Wasser, auf Fett gerechnet. Gibt man weniger Wasser als 40% hinzu, so muß man mit höherem Druck arbeiten und länger spalten, was wiederum ein leichteres Dunkelwerden der Fettsäuren mit sich bringt. Zu dem Spaltmittelwasser tritt während der Spaltung noch das Wasser hinzu, welches sich während derselben im Autoklaven kon-

1) In einer großen süddeutschen Fabrik war die zu einer Gruppe vereinigte Autoklavenanlage mit einer Bretterverschalung versehen, oberhalb welcher Tranfässer lagerten. Aus diesen war eine größere Menge Tran in das Innere der Bretterverschalung ausgelaufen. Es folgte Autoxydation und Selbstentzündung, wodurch auch die Bretter in Brand gerieten. Da eine unten in der Verschalung angebrachte Tür unvorsichtigerweise geöffnet wurde, fand Luft Zutritt, und der entstehende Luftzug entfachte das Feuer zu einem großen Brande.

densiert. Es beträgt etwa 35 bis 50%, auf zugesetztes Spaltwasser bezogen. Bei einer Spaltung von z. B. 2500 kg Fett braucht man 12 kg Zinkoxyd und 2 bis 3 kg Zinkgrau [1]), sowie 1150 kg Wasser. Mit einem Teil des letzteren wird das Spaltmittel gut verrührt und nachdem Fett, hierauf das restliche Wasser eingebracht.

Nun wird der Dampf voll angestellt und bei offenem Ausblaseventil so lange gekocht, bis alle Luft aus dem Autoklaven entwichen ist und aus dem Ausblaseventil nur noch Dampf entströmt. Dann wird auch dieses geschlossen und der Autoklav langsam unter Druck gebracht. Ist der Druck erreicht, mit welchem man spalten will, so öffnet man das kleine Ausdampfventil ganz wenig, eben genügend, um einem schwachen Dampfstrom den Durchgang zu gestatten, welcher die Masse in stetiger Bewegung hält, was zur Erzielung eines guten Spalteffektes notwendig ist. Nach ca. 8 Stunden wird der Dampfzutritt abgesperrt und die Masse der Ruhe überlassen.

Wenn der Dampfdruck etwas zurückgegangen ist, wird der Autoklaveninhalt langsam unter seinem eignen Druck in einen, meistens turmartigen, schmiedeeisernen, innen verbleiten Ausblasebehälter gedrückt, wo die Trennung der Fettsäure vom Glycerinwasser stattfindet [2]). Spaltet man Fette, welche nicht zur Emulsionsbildung neigen, und überläßt man das Spaltgut im Autoklaven selbst etwas länger der Ruhe, so scheidet sich bereits in diesem das Glycerinwasser in kurzer Zeit unten ab und man kann es dann zuerst abdrücken, und zwar direkt in den Glycerinwasserbehälter, um dann erst die Fettsäure in das Ausblasegefäß zu befördern, in welchem sich noch die letzten Reste Glycerinwasser vollends abscheiden können.

Das Ausblasegefäß ist mit einer Dampfschlange oder einem Dampfmantel versehen, um notfalls die Masse wieder erwärmen zu können, um z. B. bei langsamem Absetzen des Glycerinwassers das Erstarren der Masse zu verhindern.

Das Glycerinwasser scheidet sich als spezifisch schwerer unten ab und wird für sich abgelassen. Tritt nach mehrstündiger Ruhe keine scharfe Trennung zwischen Fettsäure und Glycerinwasser ein, so führt manchmal die sog. Fettsäureimpfung zum Ziel, indem man mehreremal einige Kilogramm der Masse in einem kleinen Handkessel stark erhitzt und die erhaltene schwarze Masse zur Emulsion zurückgießt [3]).

---

1) Unter Zinkgrau ist metallischer Zinkstaub zu verstehen, nicht zu verwechseln mit dem im Farbhandel vorkommenden grauen Zinkoxyd oder feingemahlener Zinkblende. — 2) Für das Ausblasen des Autoklaveninhalts werden besondere Vorrichtungen im allgemeinen nicht benutzt. Marazza empfiehlt, das Ausblaserohr in einem darübergezogenen weiteren Außenrohr enden zu lassen. Das Ausblaserohr ist an seinem Ende geschlossen, so daß die Strömung der ausgeblasenen Masse auf Widerstand trifft. Die Masse kann daher nur durch kleine seitliche Löcher austreten, durch welche sie nach der Innenwand des äußeren Rohres geworfen wird, an dieser fließt sie dann ohne zu spritzen ruhig ab (vgl. Marazza-Mangold, Stearinindustrie, S. 26). Fritz Krull (D.R.P. 80636, auf den Namen Friccius-Grobien) schaltet zwischen Autoklav und Ausblasebehälter ein Zwischengefäß, in welchem infolge der Druckverminderung die Dämpfe aus der Masse entweichen und oben abgesaugt werden können, während die Flüssigkeit nach unten abfließt. In dem Zwischengefäß ist noch eine Prellfläche angebracht, die aus einer durchlöcherten Platte bestehen kann. Durch das Auftreffen der Masse auf diese Fläche wird die Trennung der Masse von den meist übelriechenden Dämpfen vervollständigt (Näheres siehe Fischers Jahresbericht 1895, **41**, 1061). Auch wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, von der Benutzung besonderer Ausblasevorrichtungen absieht, ist es immerhin angebracht, die beim Ausblasen auftretenden übelriechenden Dämpfe durch ein Dunstrohr aus dem Ausblasebottich abzuführen. Dies geschieht evtl. vorteilhaft durch einen Dampfstrahlinjektor, welcher die Dämpfe in einen Abzugskamin absaugt. — 3) Vgl. F. Knorr, Seifens.-Ztg. 1920, **47**, 193. Daselbst auch ausführliche Beschreibung der Armatur eines Autoklaven und genaue Manipulationsvorschriften.

Dies ist natürlich nur dann durchführbar, wenn dunkle Fette gespalten wurden. Bleibt die Emulsion untrennbar, so muß man die ganze glycerinhaltige Masse mit Schwefelsäure zersetzen. Das Glycerin muß dann aus dem mit Kalk neutralisierten Säurewasser gewonnen werden.

Die Weiterbehandlung des Glycerinwassers wird weiter unten beschrieben.

Wenn man übelriechende Fette verarbeitet, so wird die Nachbarschaft stark belästigt, auch dann, wenn man die Dämpfe aus dem Ausblasegefäß mittels Dampfstrahlinjektors in einen Abzugskamin abzieht. Verfasser hat darum mehrfach mit Erfolg die sich beim Abdrücken des Autoklaveninhalts entwickelnden Dämpfe (u. a. auch beim Spalten von Kadaverfetten, Tranen u. dgl.) in einen mit groben Koksstücken gefüllten Turm, in welchem von oben Wasser herunterrieselte, geführt. Die übelriechenden Dämpfe wurden völlig niedergeschlagen.

Einige andere Modifikationen der Autoklavenarbeit folgen im nächsten Absatz über die Zersetzung der Autoklavenseife.

3. Zersetzung der Autoklavenseife.

Die Zinkseife, oder besser gesagt, die Mischung der Fettsäuren mit der Zinkseife, muß nun zur Zersetzung der letzteren mit Schwefelsäure behandelt werden. Dies geschieht in dem Zersetzungsbehälter. Derselbe ist in der Regel ein gut mit Blei ausgekleidetes Reservoir[1]) von etwa 5000 l Inhalt (unter der Voraussetzung, daß man 2500 kg Fett zur Spaltung genommen hat) und enthält eine mit Löchern versehene Dampfschlange aus Blei oder Kupfer, welche mit einem Körtingschen Rührgebläse verbunden ist. Über dem Reservoir befindet sich ein zweites kleineres von ca. 1000 l Inhalt, ebenfalls mit Blei ausgekleidet, zum Aufbewahren der zur Zersetzung notwendigen Schwefelsäure.

Die vom Glycerinwasser abgezogene Autoklavenseife wird, falls sie sich abgekühlt hat, mit offenem Dampf wieder auf ca. 80°C erwärmt, jedoch nicht höher, weil sonst die Farbe der Fettsäure leidet; dann wird das Rührgebläse in Tätigkeit gesetzt und nun langsam auf 10° Bé verdünnte Schwefelsäure aus dem kleinen Reservoir zugegeben. Bei der zur Spaltung angewendeten Menge Zinkweiß sind etwa 20 kg Schwefelsäure von 66° Bé zur vollständigen Zersetzung notwendig. Es wird nun, immer unter Verwendung des Rührgebläses, die ganze Masse mit der verdünnten Schwefelsäure so lange durchgerührt, bis eine herausgenommene Probe sich klar ohne Trübung vom Wasser abscheidet. Etwas längeres Rühren schadet nicht, wenn die Temperatur nicht zu hoch wird. Als höchste zulässige Temperatur können 80 bis 85° C gelten.

Ist die Zinkseife vollständig zersetzt, so wird das Ganze der Ruhe überlassen und dann das saure Wasser, d. h. die Zinksulfatlösung abgezogen, worauf man die Fettsäure noch mit Wasser aufkocht und auswäscht, um sie schwefelsäurefrei zu machen.

Die auf diese Weise gewonnene Fettsäure enthält je nach Art des Fettes und der Sorgfalt, mit dem die Spaltung und die vorhergehende Vorreinigung vorgenommen wurde, 86 bis 95% freie Fettsäure und ist zur Seifenfabrikation vorzüglich geeignet.

Für die Stearinfabrikation müssen die Fette jedoch noch höher gespalten werden. Man verwandte früher meistens Kalk oder Magnesia, da diese billiger sind

---

1) Größere Behälter werden neuerdings anstatt mit Blei auch manchmal mit säurefesten Platten oder Steinen ausgekleidet. Die Fugen werden mit besonderem säurefesten Kitt od. dgl. verschmiert. Derartige säurefeste Auskleidungen liefern: Berg & Co., Andernach a. Rh., Friedrich Rössler, Bensheim a. d. B., und A. W. Andernach G. m. b. H., Beuel a. Rh.

als Zinkoxyd. Man ist aber fast überall hiervon abgekommen, wegen der schon erwähnten Nachteile, die sich bei Anwendung dieser Spaltmittel ergeben. In der Praxis hat sich herausgestellt, daß die besten Spaltungsresultate mit einem Gemisch von Zinkoxyd und Zinkstaub erhalten werden[1]). In der Stearinindustrie wird auch bei höherem Druck gespalten, da es hier nicht so sehr auf die Erzielung hellster Fettsäuren ankommt.

Um nicht mehr Schwefelsäure zu gebrauchen als zur vollkommenen Zersetzung der Zinkseife gerade notwendig ist, wird in einigen Fabriken die Autoklavenmasse mit nur 90% der zur Zersetzung der Seife erforderlichen Menge Schwefelsäure behandelt. Nach dem Absitzen wird die Säure bzw. die Zinksulfatlösung abgezogen und hierauf wird nochmals mit Schwefelsäure behandelt; diesmal jedoch mit gerade soviel Säure als notwendig ist zur vollständigen Zersetzung der gesamten aus dem Autoklaven kommenden Zinkseife. Diese zweite Säure wird nach dem Absitzen gesondert aufgefangen und aufgehoben. Da nur 10% der in ihr enthaltenen Schwefelsäure verbraucht wurden, enthält sie noch 90% der zur Zersetzung einer Autoklavencharge nötige Menge Schwefelsäure und wird nun zur „ersten" Säurebehandlung der nächsten Charge verwendet. In dieser Weise wird weitergearbeitet, wobei es allerdings ratsam ist, von Zeit zu Zeit den Schwefelsäuregehalt der sog. zweiten Säure zu kontrollieren.

Aus dem ersten Säurewasser, welches eine Lösung von Zinksulfat ist, kann man das Zinkoxyd wiedergewinnen. Etwa noch vorhandene freie Schwefelsäure wird mit Baryumcarbonat neutralisiert, und aus der dann filtrierten Lösung wird Zinkhydrat ausgefällt mittels Ätznatron, Ätzkali oder Ammoniak. Letzteres ist am geeignetsten, weil sich in diesem Falle das abfiltrierte Zinkhydrat am leichtesten so auswaschen läßt, daß man nicht zu befürchten braucht, bei der Verwendung des letzteren zur Spaltung aschenbildende Salze in das Glycerin zu bringen.

Bei einem Druck von 10 bis 12 at spalten sich die Fette auf 94 bis 97%. Über die Höhe der Spaltung bei verschiedenem Druck und Zeit geben die nachfolgenden Zahlen ein Bild.

Der Verlauf einer Palmkernölspaltung im Autoklaven mit 0,9% Zinkoxyd + Zinkstaub bei $6^1/_2$ Atmosphären Betriebsdruck wurde von A. Wagner[2]) untersucht.

Er fand dabei:

nach 1 Stunde	44,8%	freie Fettsäure,
„ 2 Stunden	65,2%	„ „
„ 3 „	83,5%	„ „
„ 4 „	85,5%	„ „
„ 5 „	93,5%	„ „
„ 6 „	94,4%	„ „
„ 7 „	95,3%	„ „
„ 8 „	96,2%	„ „

B. Lach[3]) hat den Gang einer Autoklavenspaltung eines Gemenges von $^1/_3$ Stadttalg und $^2/_3$ Australtalg bei Anwendung von 3% Kalk und 10 Atmosphären Druck verfolgt.

Die Masse enthielt dabei:

nach 1 Stunde	35,5%	freie Fettsäure,
„ 2 Stunden	76,0%	„ „
„ 3 „	77,4%	„ „
„ 4 „	84,7%	„ „
„ 5 „	88,6%	„ „
„ 6 „	90,8%	„ „
„ 7 „	94,0%	„ „
„ 8 „	97,4%	„ „
„ 9 „	97,9%	„ „
„ 10 „	99,1%	„ „
„ 12 „	99,3%	„ „

1) Vgl. auch M. Ost, Chem. Umschau 32, 11. — 2) A. Wagner, Aus dem Betriebsjournal der „Fettsäure- und Glycerinfabrik" in Mannheim. — 3) B. Lach, Chem.-Ztg. 1895, 19, Nr. 51.

Unbedingt zu warnen ist vor einer längeren, mit Abkühlung verbundenen Unterbrechung des Spaltungsvorganges. Durch die nach Wiederaufnahme der Spaltung neu einsetzende Kondensation wird das Glycerinwasser derart verdünnt, daß selbst ein höherer Spaltungsgrad die erhöhten Eindampfkosten nicht ausgleicht. In einer „sparsam" geleiteten Fabrik wurde die Spaltung, um Überstundenlöhne zu sparen, nach 3 Stunden unterbrochen, blieb über Nacht stehen und wurde am nächsten Morgen 3 bis 4 Stunden weitergespalten. Während normalerweise die Glycerinwassermenge bei 6stündiger Spaltung etwa 60% vom Fettgewicht betrug, machte sie bei unterbrochener Spaltung rund 100% aus.

Soll die Fettsäure zum Zwecke der Stearinfabrikation einer Destillation unterworfen werden, und ist sie nicht auf mindestens 97 bis 98% gespalten, so ist zur Zersetzung oder Spaltung des Neutralfettrestes eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, die sog. Acidifikation, zu empfehlen. Hierüber ist im Kapitel „Stearinfabrikation" Näheres zu finden. Oder man unterläßt diese, unterwirft aber den Destillationsrückstand, in welchem sich der Neutralfettgehalt angereichert hat, da bei gut geleiteter Destillation in einer neuzeitlichen Apparatur keine nennenswerte Zersetzung des Neutralfettes stattfindet, einer Nachspaltung oder einer Acidifikation. Die hierbei erhaltenen Fettsäuren werden dann destilliert.

Der Versand der Fettsäure geschieht, falls sie nicht in der Fabrik direkt verwendet wird, in verbleiten Leih-Eisenfässern. Es können aber auch gute Hartholz-Barrels verwendet werden.

Bei unreinen Fetten sind solche Spaltungsergebnisse, wie A. Wagner sie oben angibt, bei $6^1/_2$ at Betriebsdruck in 8 Stunden nicht oder doch nur ausnahmsweise zu erzielen, trotz bester Vorreinigung. Man geht darum, wie schon gesagt, mit dem Druck höher und spaltet länger. Man kann jedoch weder den Druck beliebig steigern, noch die Spaltdauer beliebig verlängern, ohne daß sich andere Nachteile zeigen.

Bei allzu starker Steigerung des Druckes und somit der Temperatur bilden sich unverseifbare Anhydride und Lactone, sowie Polyglycerine; dehnt man die Spaltdauer zu lange aus, so tritt nicht nur ein gewisser Gleichgewichtszustand ein, sondern es bilden sich, als Ergebnis des Wiedervereinigungsbestrebens von Fettsäure und Glycerin, Diglyceride und manchmal ebenfalls Polyglyceride.

Man kann dennoch höchste Spaltungen erzielen, wenn man zu der schon oben erwähnten Methode der Spaltung in zwei Phasen greift. Man spaltet z. B. 2500 kg Fett mit 12 kg Zinkoxyd und 2 kg Zinkstaub und 1150 kg Wasser bei 9 bis 10 at und unterbricht die Spaltung nach etwa 6 bis 7 Stunden, läßt das Glycerinwasser absitzen, drückt es dann ab und bringt dann wieder 400 bis 450 kg Wasser in den Autoklaven, wozu man sich am besten einer Hochdruckpumpe bedient, und spaltet noch etwa 3 bis 4 Stunden. Man erreicht nach dieser Methode auch bei minderen, schwerspaltbaren Fetten Spaltungen bis zu 97 oder 98%[1]). Diese Arbeitsweise ist nicht bei allen Fetten notwendig; man kann jedoch mittels derselben, auf reine Fette angewandt, bei geringerem Druck und bei kürzerer Spaltdauer, als es für unreine Fette nötig ist, ebenfalls höchste Spaltungen erreichen, ohne daß die Farbe der Fettsäure darunter leidet.

Dem Zusatz von 0,1 bis 0,2% Ätzbaryt oder Baryumcarbonat zum Zinkoxyd wird von manchen Chemikern eine günstige Einwirkung auf die Spaltung zugeschrieben. Verfasser hat das bestätigt gefunden beim Spalten solcher Fette, die zur Emulsionsbildung neigen und aus denen die zur Vorreinigung verwendete Schwefelsäure nur schwer völlig auszuwaschen ist. In diesem Falle hat es sich als ratsam

1) C. Schulz (Chem. Umschau 1925, 188) spaltet erst einige Stunden auf etwa 83%, drückt den Autoklaveninhalt ab, zieht das Glycerinwasser ab, zersetzt die Seife, gibt die Fettsäure wieder in den Autoklaven und spaltet weiter bis auf 98,8%.

erwiesen, nach Füllung des Autoklaven, jedoch vor Zugabe des Zinkoxydes, obengenanntes Quantum Ätzbaryt oder Baryumcarbonat zuzusetzen, während schon Dampf durch das Fett strömt. Hierdurch werden Reste nicht ganz ausgewaschener Schwefelsäure neutralisiert und können dann das darauf zugesetzte Zinkoxyd nicht mehr teilweise unwirksam machen und dadurch dessen Spaltwirkung beeinträchtigen.

Auch bei Tranen ist dieser Zusatz von guter Wirkung, wenn diese mit zu konzentrierter Schwefelsäure vorgereinigt wurden. Es bilden sich dabei manchmal Sulfofettsäuren, die selbst bei längerem Auswaschen nicht immer ganz zerlegt werden und sich dann mit dem Zinkoxyd verbinden. Wird Ätzbaryt, wie geschildert, zugesetzt, so verbinden sich die Sulfofettsäuren mit diesem.

Nach D.R.P. 423764 spaltet A. Welter in einem kupfernen Autoklaven von 12 cbm Inhalt 8000 kg Fett unter Zusatz von 25 kg Zinkstaub bei 6 bis 7 at 6 bis 7 Stunden, läßt dann 2 Stunden ruhen, drückt das Glycerinwasser und die emulgierte Mittelschicht ab und pumpt dann $^1/_2$ bis 1% der Fettsäure an Ätzalkali in wässeriger Lösung in den Autoklaven und erhitzt abermals 4 bis 6 Stunden auf 6 bis 7 at. Während nach der ersten Spaltung von z. B. Cocosöl die Säurezahl nur auf 230 bis 240 steigt, beträgt sie nach der zweiten Spaltung 260 bis 265. Man erhält auf diese Weise Spaltungen von über 99%.

Anstatt Ätzalkali kann man auch kohlen- oder kieselsaure Alkalien nehmen, oder statt des Alkalis eine entsprechende Menge von Alkaliseife.

c) Verarbeitung des Glycerinwassers auf Rohglycerin.

1. Die Reinigung des Glycerinwassers.

Das Glycerinwasser, welches sich in dem Ausblase- oder Trennungsbehälter von der Autoklavenseife absetzt, stellt je nach der Natur des angewendeten Fettes eine leicht trübe bis milchige Flüssigkeit dar, welche noch gelöste Fettsäuren und fast alle diejenigen Verunreinigungen, wie z. B. Eiweißsubstanzen, enthält, welche nach der Vorreinigung noch im Fette enthalten waren. Bei richtig geleiteter Spaltung beträgt die Menge des Glycerinwassers von einer Operation von 2500 kg Fett ca. 1300 bis 1550 l von 5 bis 6° Bé bzw. 1,037 bis 1,045 spezifischen Gewichts.

In diesem Zustande kann das Glycerinwasser nicht zum Eindampfen gebracht werden, will man ein Rohglycerin erhalten, welches den handelsüblichen Anforderungen entspricht. Es scheiden sich beim Kochen die gelösten Substanzen, Fettsäure und Eiweißstoffe, aus, und die Fettsäure würde das Eisen des Vakuumverdampfers, und in einem solchen wird wohl heute stets die Eindampfung vorgenommen, angreifen. Andere Verunreinigungen würden die Heizrohre des Verdampfers verkrusten. Das Glycerinwasser muß daher erst gereinigt werden. In kleineren Fabriken geschieht dies in erster Linie dadurch, daß man das Wasser in flachen, mit Blei ausgeschlagenen Pfannen, welche mit geschlossenen Kupferschlangen geheizt werden, längere Zeit kochen läßt. Hierbei scheiden sich die Fettsäuren und die Eiweißstoffe als Schaum auf der Oberfläche aus und werden abgeschöpft.

Man setzt das Kochen so lange fort, bis das Wasser vollständig klar ist, sich also nicht mehr abscheidet. In der Regel ist das Wasser ganz klar, wenn es eine Konzentration von 10 bis 12° Bé erreicht hat, also etwa auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingedampft ist. Ein Glycerinverlust durch Verdampfen ist hierbei noch nicht zu befürchten; das Glycerin verflüchtigt sich erst, wenn die Lösung eine Konzentration von 15° Bé erreicht hat. Bei dieser und höheren Konzentrationen findet allerdings eine merkliche Verdampfung von Glycerin statt, so daß beträchtliche Verluste entstehen können. Sobald deshalb das Glycerin-

wasser 10 bis 12° Bé stark geworden ist, muß die weitere Eindampfung im Vakuumapparat vorgenommen werden.

Diese einfache Verarbeitungsweise genügt aber in den wenigsten Fällen, und man muß deshalb zu chemischen Reinigungsverfahren schreiten.

Chemische Reinigung der Glycerinwässer[1]).

In einfacher Weise wird kolloid gelöste Zinkseife und Fettsäure durch Kalkmilch niedergeschlagen. Nach Filtration wird die überschüssige Kalkmilch mit Oxalsäure neutralisiert und abermals filtriert.

Nach einer anderen Methode wird das Glycerinwasser durch Schwefelsäure geklärt, die an der Oberfläche sich ausscheidende Fettsäure wird abgenommen, das geklärte Glycerinwasser erforderlichenfalls noch durch Filtersäcke filtriert, um die letzten Spuren Fettsäure zu entfernen. Die überschüssige Schwefelsäure kann nun mit Kalkmilch abgestumpft werden, die auch das durch die Schwefelsäure gebildete Zinksulfat niederschlägt. Der hierbei gebildete Gips erhöht aber den Aschengehalt des Glycerins und inkrustiert beim Eindampfen die Heizkörper, weshalb man die Schwefelsäure und das Zinksulfat besser mit Barythydrat fällt. Ein Überschuß von Barythydrat ist zu vermeiden, um die Bildung von löslichem Baryumzinkat nicht eintreten zu lassen.

Eine Reinigungsmethode, welche selbst dann erfolgreich angewendet wird, wenn man sehr unreine Fette spaltet, ist die folgende: Das Glycerinwasser wird zunächst vorsichtig mit Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert. Nun wird Barythydratlösung zugesetzt, bis Phenolphthaleinpapier schwach rosa wird. Darauf setzt man konzentrierte Tonerdesulfatlösung hinzu, bis in einer filtrierten Probe auf Zusatz einiger Tropfen dieser Lösung kein Niederschlag mehr ausfällt. Durch die schwefelsaure Tonerde werden die organischen Verunreinigungen ausgefällt. Das Glycerinwasser, welches jetzt wieder schwach sauer reagiert, wird nun mit Baryumcarbonat gegen Lackmus neutralisiert. Alle diese Reaktionen müssen, wie auch die folgenden, bei Siedetemperatur und unter energischem Rühren ausgeführt werden. Das Wasser reagiert nun neutral und wird filtriert. Falls das Glycerinwasser nicht von Spaltungen mit Kalk oder Magnesia herstammt, und die verarbeiteten Fette keine Kalkverbindungen enthielten, wird das filtrierte Glycerinwasser mit Ätzbaryt wieder ganz schwach basisch gemacht zum Ausfällen des geringen Überschusses an Tonerdesulfat. Der hierbei unvermeidliche kleine Überschuß an Ätzbaryt muß durch sehr vorsichtiges Zugeben von Ammoniumsulfatlösung unter lebhaftestem Kochen unschädlich gemacht werden. (Es darf in einer filtrierten Probe weder auf Zusatz von Ammonsulfat noch von Chlorbaryum auch nur der kleinste Niederschlag ausfallen.) Es fällt Baryumsulfat aus und das dabei frei werdende Ammoniak entweicht bei der Siedetemperatur. Jetzt wird wieder filtriert, und das so vorgereinigte Glycerinwasser kann nun in einem Zuge auf Rohglycerin von 28° Bé im Vakuumapparat eingedickt werden, und dieses wird dann filtriert. Das so erhaltene Rohglycerin entspricht allen handelsüblichen Anforderungen (vgl. S. 143). Wurde mit Kalk gespalten, oder enthielten Fett oder das Spaltmittel Kalkverbindungen, so muß man nach der auf die Neutralisation mit Baryumcarbonat folgenden Filtration und der Ausfällung des Überschusses an Tonerdesulfat die Kalkverbindungen mit Ammonoxalat ausfällen und darauf das sich dabei bildende Ammonsulfat bei Siedetemperatur durch Ätzbarytzugabe entfernen.

---

1) Vgl. hierzu H. Dubowitz, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 1222; F. Knorr, ibid. 1920, 7, 263; P. Verbeek, ibid. 1921, 48, 244; O. Wek, Die Öl- u. Fettindustrie (Wien) 1919, 621.

Diese Reinigungsmethode wurde, soweit dem Verfasser bekannt, zuerst von der Firma Feld & Vorstman G. m. b. H., Bendorf a. Rh., allgemein eingeführt und von deren damaligem Chemiker P. Verbeek zuerst veröffentlicht[1]).

Ein einfaches Filter zum Aussüßen des bei der Reinigung anfallenden Kalk- oder Barytschlammes beschreibt M. Nagel[2]). Einfacher ist es jedoch, Pressen mit absoluter Auslaugung zu benutzen.

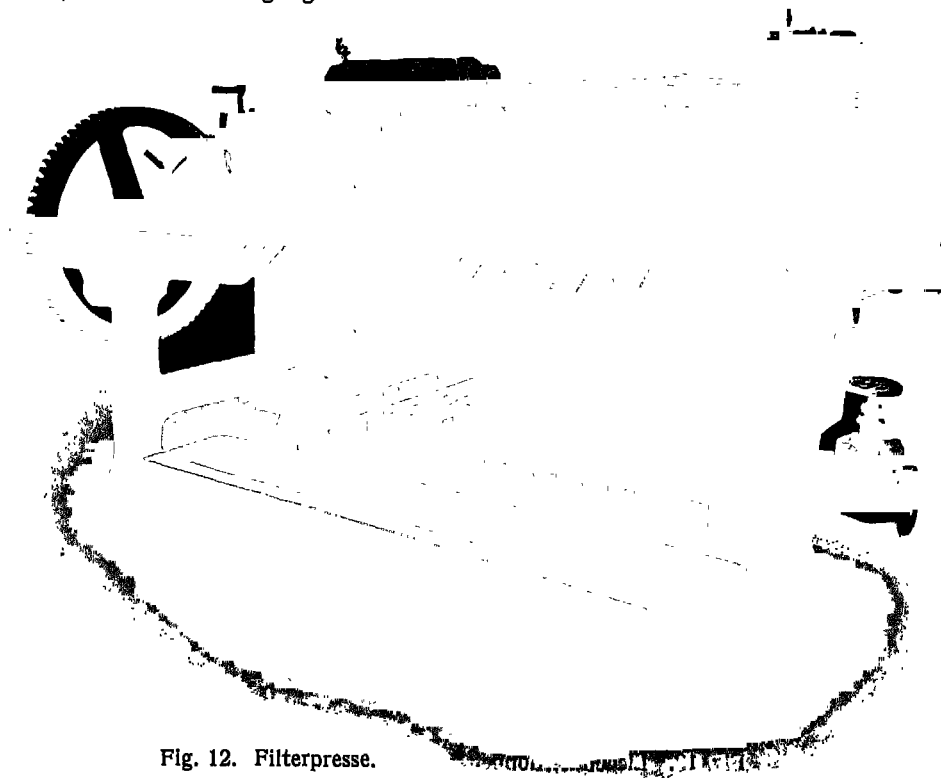



Fig. 12. Filterpresse.

Das gereinigte und filtrierte Glycerin soll möglichst rasch verarbeitet werden, da bei längerer Lagerung durch Ansiedelung von Mikroorganismen Gärung eintritt, wodurch aschehaltige und dunkelgefärbte, an organischen Verunreinigungen reiche Rohglycerine erhalten werden.

Soll das aus den Wässern durch Eindampfen erhaltene Rohglycerin hell sein, so muß man, falls nicht nur reine, sondern auch dunkle Fette gespalten wurden, die Wässer mit einem Entfärbungsmittel, wie Blut-, Tierkohle, Spodium, Bleicherde oder dgl. behandelt werden. Das Glycerinwasser wird nach dem Entfärbungsmittel in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel oder zylindrischen Gefäß etwa $^1/_2$ Stunde indirekt erwärmt und hierauf durch eine Filterpresse gedrückt. Das Rührwerk muß während des Filtrierens in Gang bleiben, damit sich das Entfärbungsmittel nicht absetzt. Die Konstruktion verschiedener Filterpressen ist ausführlich im 1. Bande des Werkes beschrieben. Die obenstehende Abbildung (Fig. 12) zeigt eins der am meisten für Glycerin angewandten Modelle.

1) Seifens.-Ztg. 1921, 48, 244. — 2) Seifens.-Ztg. 1913, 40, 75.

Einige besondere Reinigungsmethoden, deren Anwendung entweder die Raffination entbehrlich machen oder die Wirkung des obenerwähnten Reinigungsverfahrens verbessern sollen, seien nachstehend kurz erwähnt.

Nach D.R.P. 347154 und 355546 der Electro-Osmose A.-G. in Berlin[1]) werden glycerinhaltige Flüssigkeiten oder Rohglycerine dadurch entfärbt, daß man Oxalsäure, evtl. nach vorherigem Zusatz von feinverteiltem metallischen Eisen verwendet. Nach D.R.P. 354235 vom 18. I. 1919 derselben Gesellschaft[2]) wird eine Reinigung des Glycerins durch ein elektroosmotisches Verfahren erzielt.

Nach D.R.P. 323666 der Electro-Osmose A.-G.[3]) sollen die Verunreinigungen des Rohglycerins durch Wasserglaszusatz beseitigt werden.

J. W. Yates[4]) berichtet über die Beseitigung der organischen Verunreinigungen von Rohglycerin aus Abfallfetten durch Fällungsmittel. Es wurden Versuche mit Natriumaluminat, Natriumsilicat, Aluminiumhydroxyd, Aluminiumchlorid und Tanninlösung gemacht. Das Aluminat erzielt die günstigste Wirkung.

Über Glycerinwasserverarbeitung und -reinigung berichtet ausführlich P. Verbeek, Seifens.-Ztg. 1920, 47, 2ff., sowie ibid. 1921, 48, 244.

2. Eindampfen des Glycerinwassers im Vakuumapparat[5]).

Das klare Filtrat ist nun zur Konzentration im Vakuumapparat geeignet. Das Prinzip der Vakuumeindampfapparate, ihre Wirkungs- und Arbeitsweise wird als bekannt vorausgesetzt.

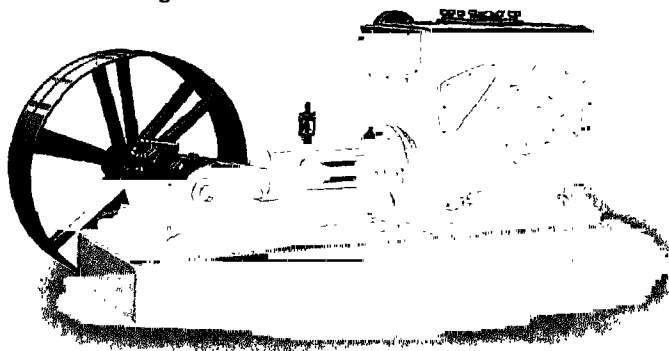



Fig. 13. Liegende, doppelt wirkende Naßluftpumpe,
Bauart Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

Die gebräuchlichsten Vakuumverdampfanlagen werden nach zwei verschiedenen Systemen gebaut, welche sich nach der Art der verwendeten Luftpumpe unterscheiden. Es werden nämlich trockene Luftpumpen oder Naßluftpumpen angewendet. Jeder Vakuumverdampfapparat besteht aus 3 Teilen. Im ersten Teil, dem Verdampfer, wird die zu verdampfende Flüssigkeit erhitzt, im zweiten Teil, dem Kondensator, werden die im Verdampfer erzeugten Dämpfe mit kaltem Wasser gemischt und kondensiert. Der dritte Teil, die Luftpumpe, sorgt dafür, daß in der ganzen Apparatur stets die nötige Luftverdünnung, oder, wenn erreichbar, Luftleere herrscht.

1) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1922, 42, 176, 468. — 2) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1922, 42, 437. — 3) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 538. — 4) J. W. Yates, Seifens.-Ztg. 1919, 18, 38. — 5) Eingehende Angaben über Theorie und Praxis der Vakuumverdampfung enthalten die Spezialwerke: E. Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. 6. Aufl. Berlin 1918; W. Greiner, Verdampfen und Verkochen, Leipzig 1912. Über die Vakuumeindampfung von Glycerinwässern vgl. ferner H. Keutgen, Seifenfabrikant 1916, 36, 409, 428, 442.

Bei den Apparaten mit Naßluftpumpen, welche die weniger gebräuchlichen sind, sind Kondensator und Pumpe verbunden. Die Dämpfe, welche den Verdampfer verlassen, mischen sich in einem an die Pumpe angebauten Kondensator

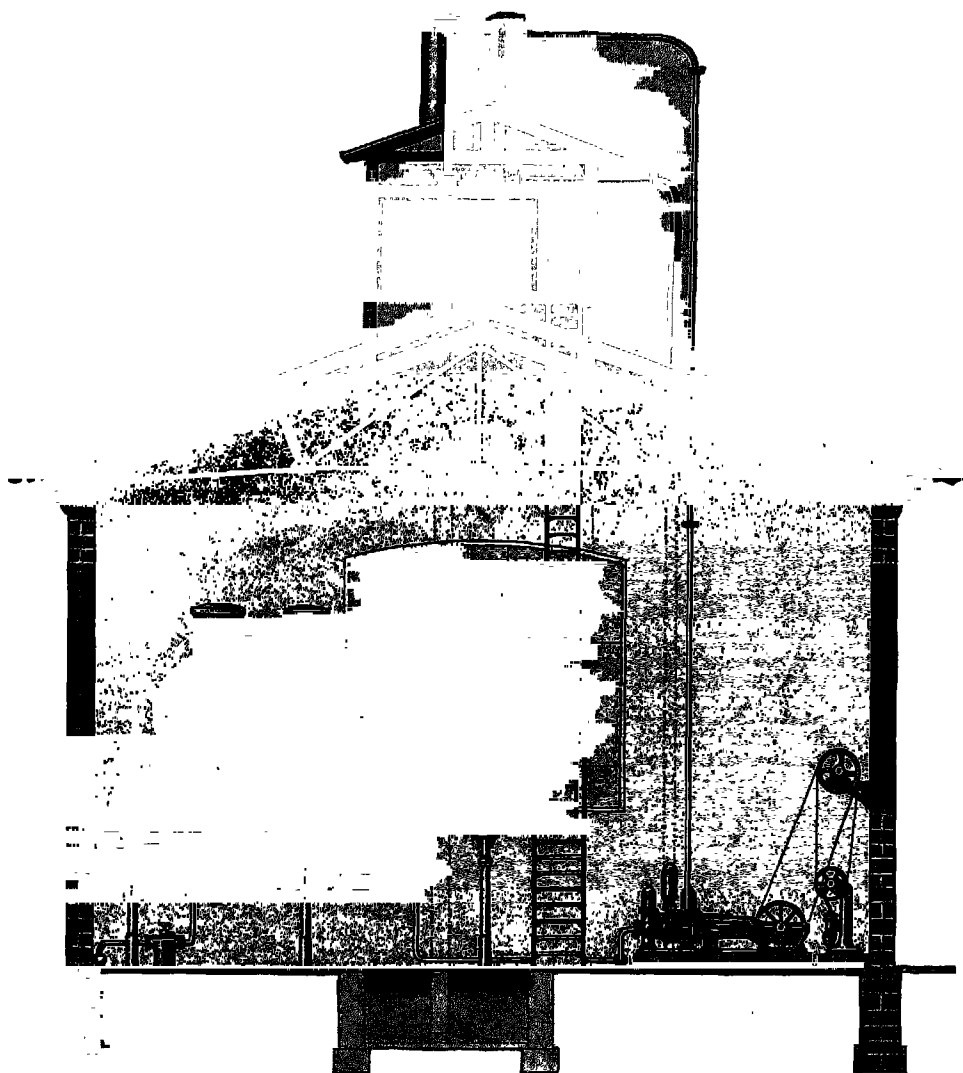



Fig. 14. Verdampfer.

mit dem Kühlwasser und werden von der Pumpe zugleich mit der Luft aus dem Apparat ausgepumpt. Fig. 13 zeigt eine Naßluftpumpe verbesserten Systems (Bauart Peter Dinckels & Sohn G. m. b. H., Mainz), welche sich durch geräuschlosen Gang und Erzielung höchster Luftleere auszeichnet, welche derjenigen, die mit trockenen Luftpumpen erzielbar ist, nicht mehr oder doch nur ganz minimal nachsteht. Die Naßluftpumpen brauchen mehr Wasser als die trockenen und sind

daher im Betrieb etwas teurer als letztere. Wo genügend Wasser vorhanden, fällt dies jedoch nicht sehr in Betracht. Man kann also dort, wo die Anbringung des Katarakt-Kondensators auf örtliche Schwierigkeiten stößt, unbedenklich eine Naßluftpumpe verbesserter Bauart aufstellen. In der Regel zieht man die sog. Barometerkondensatoren mit trockener Luftpumpe vor.

Eine solche Verdampfanlage ist in Fig. 14 auf S. 33 dargestellt, welche eine sog. Zweikörperverdampfanlage veranschaulicht.

Fig. 15. Katarakt-Kondensator.

Die Fig. 16 zeigt einen Dreikörperapparat der Firma Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird dem ersten Körper eines solchen Apparates Glycerinwasser von 5° Bé andauernd zugeführt, während aus dem dritten Körper fertiges Rohglycerin 28° Bé entnommen wird. In diesen 3 Körpern herrschen dann folgende Verhältnisse von Konzentration, Luftleere und Temperatur:

Verdampfkörper	I	II	III
Konzentration	7°	12°	28° Bé
Luftleere . .	50	350	650 mm Quecksilbersäule
Temperatur .	98°	81°	65° C.

Die Zahlen sind natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen als genau zu betrachten.

Diese Arbeitsweise wird in der Praxis nur noch selten ausgeübt. Gewöhnlich wird periodisch in den ersten Körper eingezogen, nachdem dessen Inhalt auf die folgenden Körper verteilt wurde. In diesem Falle sucht man die angegebenen Konzentrationen von etwa 7,12 und 28° Bé dadurch zu erreichen, daß man vom zweiten Körper periodisch, aber in nicht zu langen Zwischenräumen, in den dritten Körper nachzieht und in gleicher Weise vom ersten in den zweiten Körper und schließlich vom Glycerinwasserreservoir in den ersten Körper. Dabei hält man das Niveau der 3 Körper möglichst in gleichmäßiger Höhe. Um im dritten Körper die Endkonzentration von 28° Bé zu erreichen, ist man gewöhnlich gezwungen, diesen zeitweise auszuschalten und mit Frischdampf fertig zu kochen. Bei zunehmender Konzentration im dritten Körper wird aus dem zweiten Körper nach und nach immer weniger nach-
zogen, so daß auch in diesem die Konzentration allmählich ziemlich über 12° Bé steigt. ıfolgedessen gibt der zweite Körper nur noch verhältnismäßig wenig Dampf ab, worch wiederum die Verdampfung im dritten Körper zu stark verzögert wird.

In neuerer Zeit geht man auch zur Vermeidung der zuletzt beschriebenen Betriebsart zu über, die Verdampfung in Gegenstrom durchzuführen. Bei dieser Betriebsart saugt an das schwache Glycerinwasser in den dritten Körper ein und pumpt das vorkonzenierte Glycerin mittels Pumpen in den zweiten bzw. ersten Körper, in welchem nun das rtigverdampfen durch Beheizung mit Abdampf, meist unter Zusatz von Frischdampf, folgt.

In den meisten Fabriken erfolgt das Eindampfen der Glycerinwässer in Einkörperparaten, und nur in großen Fabriken arbeitet man mit Zweikörperapparaten. Dreirperapparate finden nur in ganz großen Fabriken Verwendung oder in solchen Fabriken, lche zu dem eigenen Glycerinwasser fremdes hinzukaufen oder sich ausschließlich auf Konzentration von Glycerinwasser und die Erzeugung fertiger Glycerine verlegen.

Eine neuere Ausführung eines Verdampfers stellt der von der Firma Dinckels Sohn G. m. b. H., Mainz, gebaute, in Fig. 17 abgebildete Apparat dar. Es ist

dies ein sog. Schnellumlaufverdampfer, der gegenüber den gewöhnlichen Verdampfern mit eingebauter Heizkammer bedeutende Vorzüge hat. Bei diesem Schnellumlaufverdampfer ist der Heizkörper außerhalb des Verdampfkörpers angeordnet.

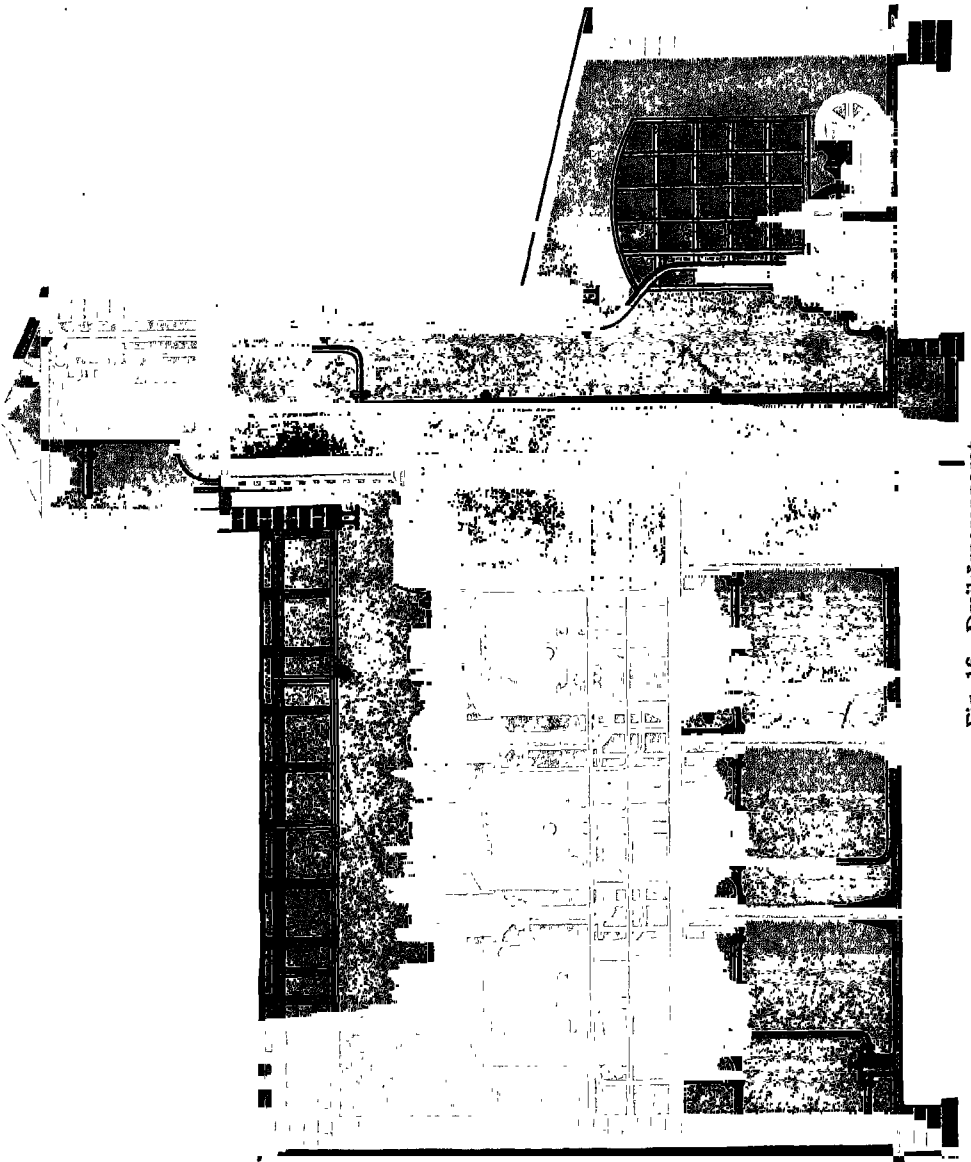



Fig. 16. Dreikörperapparat.

Dies hat, außer der leichten Zugänglichkeit der Heizrohre zum Reinigen, den Vorteil, daß die Wärmeübertragung infolge der großen Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit die Heizrohre bei geringster Inkrustation durchströmt, eine bessere ist und ein Schäumen und ein Überreißen von Flüssigkeitsteilen durch eine sinnreiche, innen eingebaute Anordnung gänzlich vermieden wird. Bei gewöhnlichen

erdampfern mit eingebauter Heizkammer sind die in den Heizrohren sich ent- ickelnden Dämpfe gezwungen, auf dem Wege zum Kondensator eine durch den ıtürlichen Auftrieb sich über den Heizrohren bildende Flüssigkeitsschicht zu ırchbrechen, wodurch sie sich stark mit Flüssigkeit anreichern und dadurch leicht üssigkeitsteilchen mit in den Kondensator reißen. Bei scharfem Einkochen nn dies Überreißen in großen Mengen geschehen, so daß erhebliche Glycerin-

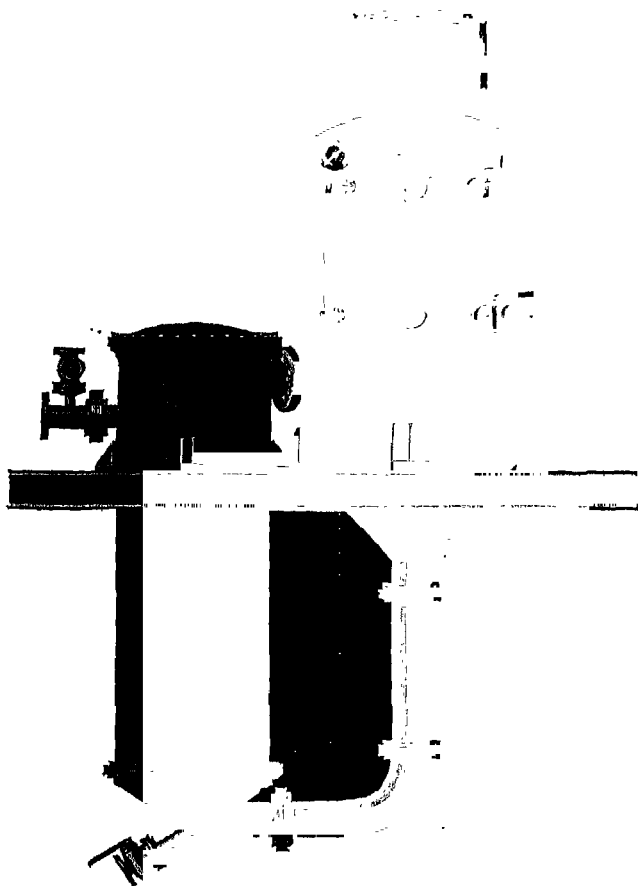



Fig. 17. Schnellumlaufverdampfer,
Bauart Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

te entstehen. Diese Nachteile werden bei dem Schnellumlaufverdampfer ge seiner besonderen Bauart vermieden. Das kochende Glycerinwasser us dem Heizkörper infolge des Siedeauftriebes in den Verdampfkörper, wobei ıgebaute Schaumzerstörer die Dämpfe frei entweichen läßt, ohne daß Flüssig- ile mitgerissen werden, die Flüssigkeit hingegen wieder nach unten in den ırper zurückleitet. Folglich werden Glycerinverluste vermieden.

ls eine andere Spezialkonstruktion von Vakuumverdampfern sei hier auch ɔn der Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma her- te Schnellverdampfer, System Grimma, erwähnt (Fig. 18).

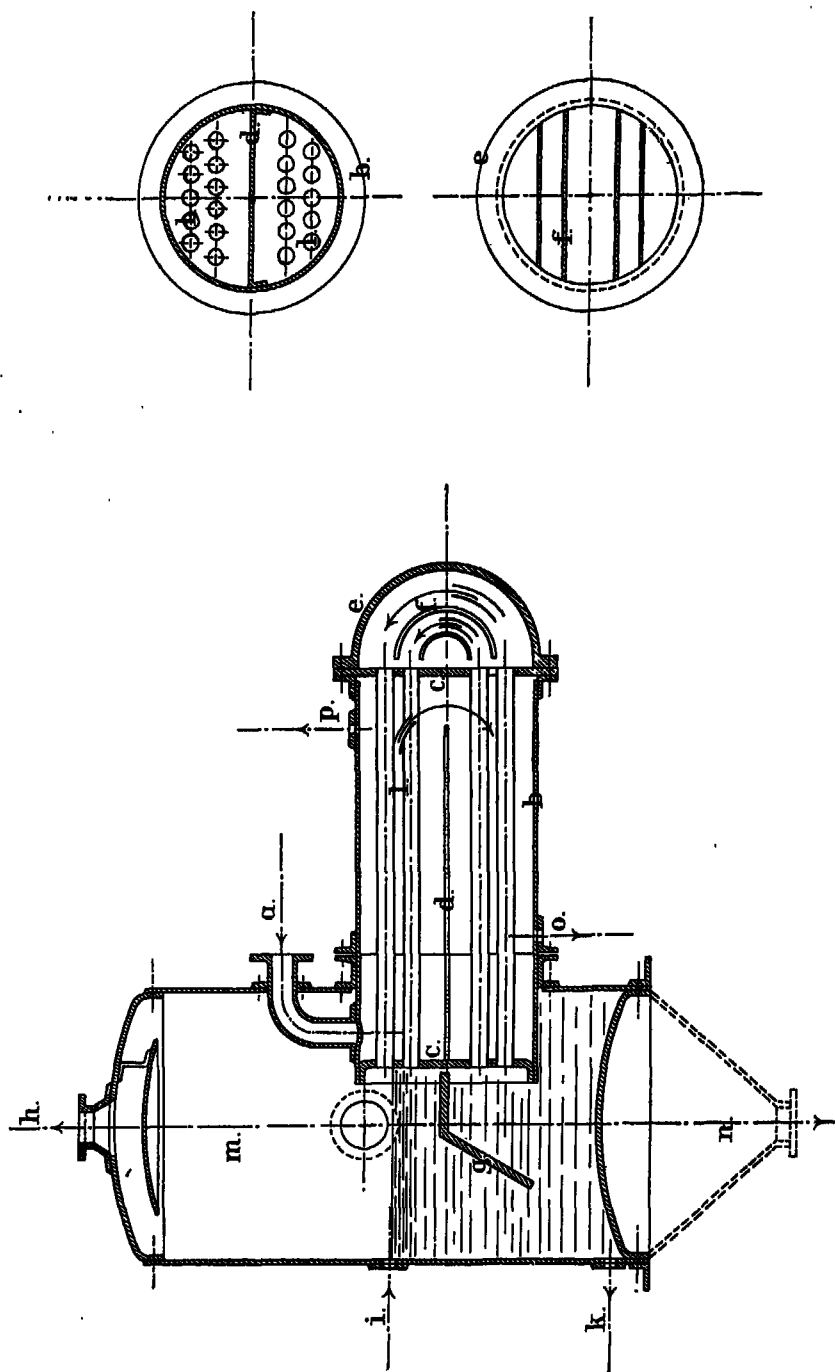



Fig. 18. Schnitt des Schnellverdampfers, System Grimma.

Derselbe besteht aus einem stehenden oder liegenden Zylinder (*mn*) und einem seitlich anschließenden von Heizrohren durchzogenen Heizkörper (*l*). Dieser Heizkörper besitzt an seinem äußeren Ende eine abnehmbare Haube (*e*), in welcher sich Führungskanäle (*f*) befinden. Durch Einleiten von Abdampf oder direktem Heizdampf in den Heizkörper bei *a* — so daß der Dampf die Röhren von außen in der Richtung des Pfeiles umspült und wegen der Scheidewand (*d*) erst den Oberteil und dann den unteren Teil heizt — erfolgt die Heizung in der Weise, daß die Flüssigkeit aus dem Sammelzylinder (Verdampfer *m*) in den unteren Teil der Rohre eingesaugt wird und dann mit großer Geschwindigkeit und ziemlicher Gewalt durch dieselben in den mit Führungskanälen versehenen Kopf und alsdann in den oberen Teil der Rohrbündel steigt und in dem Sammelzylinder bzw. Verdampfkörper *m* unterhalb der darin befindlichen Scheidewand *g* eingespritzt wird, wo ziemlich rapide Verdampfung erfolgt. Der zum Heizen verwandte Dampf tritt bei *o* als Dampf oder Wasser aus.

Die entwickelten Brüden treten bei *h* aus dem Apparat, während bei *i* neu zu konzentrierende Flüssigkeit eingesaugt oder eingedrückt wird. Die Entleerung des konzentrierten Glycerins erfolgt bei *k*.

Dieser Apparat eignet sich für solche Flüssigkeiten, d. h. zu deren Eindampfung, welche während der Konzentration keine großen Mengen von Krystallen ausscheiden, und hat den Vorteil, daß das Innere des Verdampfers vollständig frei ist und leicht gereinigt werden kann, während die Heizrohre durch Abnahme der hinteren Haube *e* schnell zu controllieren und zu reinigen sind. Die Verdampfleistung soll, nach Angabe der Fabrik, nahezu 40 kg Dampf je Quadratmeter Heizfläche und Stunde sein. Der Apparat wird in verschiedenen Größen, von 9 bis 60 qm Heizfläche, gebaut.

In den Vakuumverdampfern wird das Glycerinwasser unter stetem Nachziehen frischer Flüssigkeit als Ersatz für das verdampfte Wasser so lange eingedampft, bis das im Siederaum angebrachte Thermometer 100 bis 110° anzeigt. Das Glycerin hat dann ein spezifisches Gewicht von 1,240 (gleich 28° Bé) und ist handelsfertige Ware, welche in Fässer, meist Eisentrommeln von ca. 400 l Inhalt, abgezogen werden kann.

Man erreicht durch dieses Eindampfen des Glycerins im Vakuum nicht nur, daß man weniger Dampf gebraucht, sondern das Glycerin bleibt auch, da die angewandten Temperaturen immer sehr niedrig sind und nur gegen Ende des Eindampfens auf 100° steigen, wesentlich heller als beim Eindampfen in offenen Pfannen. Der Hauptvorteil der Vakuumverdampfung gegenüber derjenigen in offenen Pfannen liegt darin, daß bedeutend geringere Glycerinverluste entstehen. Das Glycerin ist bei 100° mit Wasserdämpfen flüchtig, und zwar so stark, daß, wenn man Glycerin in offenen Pfannen längere Zeit auf über 100° erhitzt, Vakuumverluste von 10% und darüber entstehen. Diese Verluste werden beim Eindampfen im Vakuum zum größten Teil vermieden, so daß sich die höheren Kosten einer Vakuumanlage in sehr kurzer Zeit bezahlt machen.

Eine Verbesserung der Vakuumanlage will Béla Lach dadurch erzielen, daß er die Luftpumpe durch einen Körtingschen Dampfstrahlluftsauger ersetzt und so ein hinreichendes partielles Vakuum erzielt. Sein Apparat besitzt ein automatisches Lufteintrittsventil, welches sich bei 20 mm Quecksilbersäule öffnet, um ein Überschäumen der Masse durch ein zu starkes Sinken des Druckes zu verhindern. Der Apparat ist abgebildet und beschrieben in Lach, Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins (Halle 1907, S. 43). Benutzt worden ist er wohl in der Praxis kaum, da der Dampfstrahlluftsauger so viel Dampf braucht, daß der durch verminderten Glycerinverlust erzielte Vorteil völlig illusorisch gemacht wird. Doch liegt der Gedanke z. B. dem Dampfstrahlapparat des D.R.P. 392874 (vgl. dieses Handbuch, Bd. I, S. 745) zugrunde.

Keutgen[1]) beziffert den Verlust im Vakuum mit etwa 2%. In der Literatur finden sich nur wenige Angaben auf Grund von Betriebsdaten. Auffallend hoch und im Widerspruch zu den üblichen Ansichten über die Vakuumverdampfung ist die Verlustziffer, welche von Chazanowicz und Pickarski[2]) angegeben wird. Diese Autoren dampften

1) Keutgen, Seifenfabrikant 1916, 442ff. — 2) Chazanowicz und Pickarski, Chem.-Ztg. 1922, 49, 443.

56790 kg Glycerinwasser mit einem Reingehalt von 4784 kg in einer Anlage von Feld & Vorstman, Bendorf a. Rh., bei 45 bis 65° C und 650 mm Vakuum ein. Sie erhielten 4975 kg 86proz. Rohglycerin = 4279 kg Reinglycerin 100proz. Sie verloren also 505 kg Reinglycerin = 10,5% des im Glycerinwasser vorhanden gewesenen Glycerins. (Da im ganzen 51815 kg Wasser verdampft wurden, müßten die verdampften Wasserdämpfe fast 1% Glycerin enthalten haben?!) Eine Verallgemeinerung dieses Resultates scheint nicht zulässig. Es müssen bei diesem Versuch besonders ungünstige Umstände obgewaltet haben. Verfasser (Keutgen) hat mehrfach Gelegenheit gehabt, die bei dem Verdampfen von Glycerinwässern entstehenden Glycerinverluste im laufenden Betriebe, nicht etwa bei sog. Paradeversuchen, zu kontrollieren, u. a. in Anlagen der genannten Firma Feld & Vorstman, Bendorf a. Rh. Als höchste Verlustziffer wurde 2,5, als geringste 1,72% festgestellt. Der Durchschnitt vieler Versuche ergab 2,2%. Die dem Verfasser mitgeteilten Ergebnisse von anderen Fachmännern durchgeführter Verdampfungsversuche gaben ähnliche, aber nicht ungünstigere Resultate. Da bei gut geleiteten Betrieben mit einem Gesamtverlust von 5 bis 5,5% des in den Spaltwässern enthaltenen Glycerins von der Reinigung der Wässer einschl. desjenigen in den Filterpressen und bei der Verdampfung gerechnet wird, so kann der oben angeführte Verlust als besonderer Ausnahmefall gelten. Die Firma Feld & Vorstman G. m. b. H. selbst gibt den Glycerinverlust bei der Vakuumverdampfung mit 1% an[1]). Ein so geringer Verlust wird im Dauerbetrieb kaum vorkommen.

Ist die Verwendung einer Vakuumanlage aus irgendwelchen Gründen nicht angängig, so kann man die beim Eindampfen in offener Pfanne entstehenden Verluste vermindern, wenn man statt mit Betriebsdampf mit Niederdruckdampf (1 bis $1^1/_2$ at) arbeitet, dessen Temperatur unter 130° C liegt. Die Verluste sollen dann auf 2 bis 3% zu beschränken sein (?). Bei Verwendung von rotierenden Heizkörpern soll der Verlust 2% nicht übersteigen[2]).

Der Kohlenverbrauch[3]) für Eindampfung von 600 kg Glycerinwasser von 15° Bé in offener Pfanne auf 100 kg Glycerin 28° Bé wird mit 100 kg angenommen, während man im Zweikörperapparat mit nur 50 kg rechnet. Voraussetzung dieser Zahlenwerte ist das Vorhandensein einer sechsfachen Verdampfung im Dampfkessel. Keutgen[4]) rechnet zur Erzeugung von 100 kg Glycerin 28° Bé aus Glycerinwasser von 12% in offener Pfanne einen Kohlenverbrauch von 120 kg, im Einkörpervakuum von 95 kg und im Zweikörperapparat von 60 bis 65 kg. Deite und Kellner geben einen Kohlenverbrauch von 65 kg (bei fünffacher Verdampfung) an, um 100 kg Rohglycerin aus Glycerinwasser 5° Bé (15proz.) zu erhalten[5]). Diese Angabe kann sich nur auf Verdampfen im Zweikörpervakuum beziehen. Um 100 kg Rohglycerin 28° Bé zu erzielen, muß man aus rund 590 kg Glycerinwasser 5° Bé rund 490 kg Wasser verdampfen. Dies mit 65 kg Kohle von fünffachem Verdampfungswert (= 325 kg Dampf) ist in einem Zweikörper-, nicht aber in einem Einkörperapparat möglich.

Feld & Vorstman, Bendorf, geben in Nr. 45 der Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 1215, an, daß man bei modernen Vakuumapparaten mit einem Verbrauch von 110 kg Dampf von 4 at rechnen muß, um 100 kg Wasser zu verdampfen.

Wo es irgend möglich ist, wird man selbstverständlich Abdampf zur Heizung des Vakuumverdampfers benutzen.

Das erhaltene Rohglycerin wird zur weiteren Reinigung entweder der Destillation unterworfen oder durch Behandlung mit Knochenkohle entfärbt (raffiniert), welche Operationen in einem späteren Kapitel besprochen werden sollen.

Zum Schluß sei eine für die Praxis von E. Benz ausgearbeitete Tabelle wiedergegeben, welche es gestattet, aus der bei der Spaltung gewonnenen Menge dünnen Glycerinwassers von 1 bis 6° Bé die Ausbeute an 28grädigem Glycerin zu folgern (Tabelle 4).

---

1) Seifens.-Ztg. 1923, **50**, 347. — 2) Seifens.-Ztg. 1905, **32**, 904. — 3) Hierbei ist durchweg Steinkohle gemeint. — Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 380. — 4) Keutgen, Seifens.-Ztg. 1911, **38**, 678. — 5) Deite-Kellner, „Das Glycerin" S. 181.

Tabelle 4. Tabelle zur Berechnung des Gehalts an 28grädigem Glycerin aus den Autoklavenwässern:

	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6°
10 kg	0,35	0,53	0,71	0,89	1,07	1,25	1,42	1,60	1,78	1,96	2,14
20 „	0,70	1,06	1,42	1,78	2,14	2,50	2,85	3,20	3,56	3,02	4,28
30 „	1,05	1,58	2,12	2,67	3,21	3,75	4,26	4,80	5,34	5,88	6,24
40 „	1,40	2,12	2,84	3,56	4,28	5,05	5,68	6,40	7,12	7,84	8,56
50 „	1,75	2,65	3,55	4,45	5,37	6,25	7,10	8,00	8,90	9,80	10,7
60 „	2,10	3,18	4,26	5,34	6,42	7,50	8,52	9,60	10,6	11,7	12,8
70 „	2,45	3,71	4,97	6,23	7,49	8,75	9,94	11,2	12,4	13,7	14,9
80 „	2,80	4,24	5,68	7,12	8,56	10,0	11,3	12,8	14,2	15,6	17,1
90 „	3,15	4,77	6,39	8,01	9,63	11,2	12,7	14,4	16,0	17,6	19,2
100 „	3,50	5,30	7,10	8,90	10,7	12,5	14,2	16,0	17,8	19,6	21,4
1100 „	38,5	58,3	78,1	97,9	117,7	137,5	156,2	176,0	195,8	215,6	235,4
1200 „	42,0	63,6	85,2	106,8	128,4	150,0	170,4	192,0	213,6	235,2	256,8
1300 „	45,5	68,9	92,3	115,7	139,1	162,5	184,6	208,0	231,4	254,8	278,2
1400 „	49,0	74,2	99,4	124,6	149,8	175,0	198,8	224,0	249,2	274,4	299,6
1500 „	52,5	79,5	106,5	133,5	160,5	187,5	213,0	240,0	267,0	294,0	231,0
1600 „	56,0	84,8	113,6	142,4	171,2	200,0	227,2	256,0	284,8	313,6	342,4
1700 „	59,5	90,1	120,7	151,3	181,9	212,5	241,4	272,0	302,6	333,2	363,8
1800 „	63,0	95,4	127,8	160,2	192,6	225,0	255,6	288,0	320,4	352,8	385,2
1900 „	65,5	100,7	134,9	160,1	203,3	237,5	269,8	304,0	338,2	372,4	406,6

Die beigeheftete Tafel I (Fig. 19) stellt eine vollständige von der Firma Peter Dinckels & Sohn, Mainz, ausgeführte Anlage für Autoklavenfettspaltung und Rohglyceringewinnung dar unter Verwendung aller neueren Verbesserungen. So sind z. B. Behälter und Filterpressen vorgesehen, um die Spaltwässer gleich ohne Voreindampfung so zu reinigen, daß sie in einem Zuge auf Rohglycerin eingedickt werden können, und zwar in einem Schnellumlaufverdampfer neuester Bauart.

Die Bedeutung der einzelnen Apparate erhellt aus der der Tafel beigegebenen Erklärung. Zu bemerken ist noch, daß Ölbehälter *4* mit indirekter Dampfschlange versehen st, um ein Erstarren fester Fette zu verhindern, falls sie nach der Vorreinigung nicht gleich ur Spaltung kommen.

d) Kalkulation des Autoklavenverfahrens.

Die nachstehende Kalkulation einer Autoklaven-Spaltanlage bezieht sich auf ie vollständige zur Spaltung erforderliche Apparatur, also Vorreinigungsgefäße, 'ettpumpe, Spaltmittelmischgefäß, Autoklav, Ausblasebehälter, Glycerinwasserehälter und Reservoir zum Zersetzen der Autoklavenseife, und ist auf Grund on von verschiedenen Maschinenfabriken eingeholten Angeboten zusammengestellt. er Kalkulation sind nur Apparate usw. in solider Ausführung zugrunde gelegt, e Autoklaven aus Kupfer von genügend starker Wandstärke, doppelt genietet ıd mit erstklassiger Armatur, die Bleiauskleidung der Behälter ebenfalls von geigender, mindestens 4 bis 5 mm betragender Wandstärke.

Als untere Grenze für Benutzung der Autoklavenspaltung ist eine tägliche ırarbeitung von mindestens 1000 kg Fett angenommen worden, obgleich Autoaven für eine verhältnismäßig so geringe Menge kaum noch vorkommen. Als ere Grenze ist ein Autoklav von 5500 l Gesamtinhalt für eine Charge von 2500 kg ıgesetzt. Es gibt oder gab wohl noch größere Autoklaven, sie müssen jedoch mit ıcksicht auf die erforderliche Druckfestigkeit so stark gebaut sein, daß sie unverltnismäßig teuer werden.

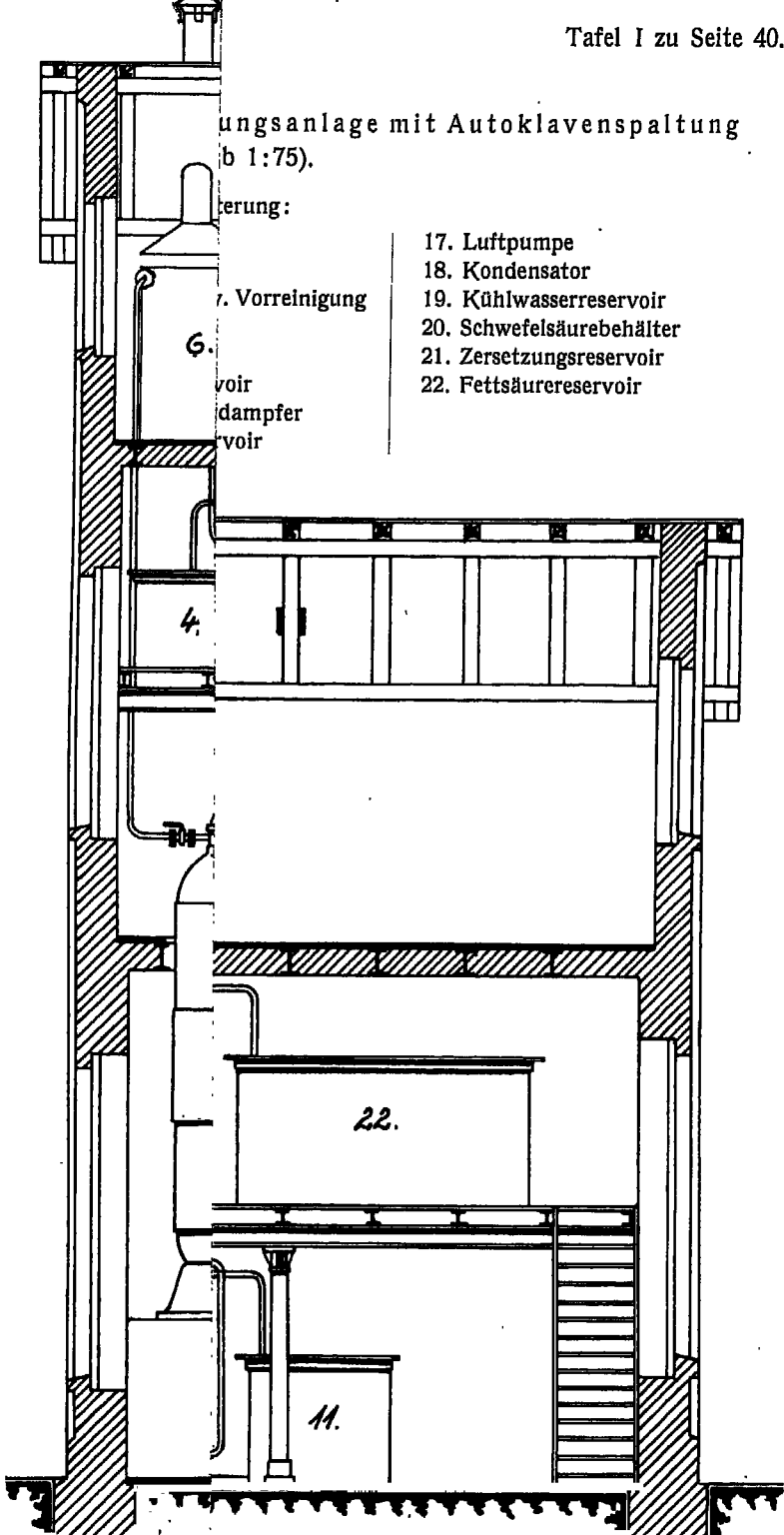
In der folgenden Kalkulation sind Autoklaven für Füllungen von je 1000 kg,)0 kg, 2000 kg und 2500 kg und dazu passend die dazu gehörigen Behälter in

entsprechender Größe eingesetzt. Als „komplette Anlage" gilt die zu Anfang des Abschnittes angeführte Apparatur, nicht inbegriffen sind Dampfkessel und Glycerineindampfungs-Apparatur. In der letzten Spalte von Tabelle 5 sind die Kosten einer Anlage für eine Spaltung von 5000 kg täglich angegeben, also mit 2 Autoklaven und entsprechend dimensionierten Behältern.

Tabelle 5.

Leistungsfähigkeit pro Operation	1000 kg	1500 kg	2000 kg	2500 kg	5000 kg
Komplette Anlage	M. 14000	M. 18500	M. 23000	M. 25500	M. 48500
Rohrleitung u. Armaturen ca.	„ 3200	„ 3900	„ 4500	„ 5000	„ 7500
Montagespesen	„ 2000	„ 2300	„ 2500	„ 2700	„ 3400
Sonstige Spesen, Reisen, Honorar des Installations-Ingenieurs usw. usw.	„ 3600	„ 4100	„ 4300	„ 4500	„ 5500
	M. 22800	M. 28800	M. 34300	M. 37700	M. 64900

Soll für die Spaltung ein besonderer Dampfkessel von 10 bis 12 at Betriebsdruck aufgestellt werden, so erhöhen sich die Kosten bei einer

Leistungsfähigkeit pro Operation von	1000 kg	1500 kg	2000 kg	2500 kg	5000 kg
um . . . . . . ca.	M. 3100	M. 4200	M. 5300	M. 6200	M. 8500

Für die Fabriken, welche keine Fette verarbeiten, die zur Spaltung eines höheren Druckes als 6 bis 8 at benötigen, genügen Dampfkessel mit einem Betriebsdruck von 8 at. Diese Kessel stellen sich um etwa 30% billiger als die oben angeführten.

Einige weitere Bemerkungen betreffs Anlagekosten folgen weiter unten. Der Berechnung der Fabrikationsspesen wurden die Erfahrungen langjähriger Praxis des Verfassers und ihm zur Verfügung gestellte Angaben mehrerer Firmen, die Autoklavenanlagen besitzen, zugrunde gelegt.

Die Fabrikationsspesen für verschiedene, jährliche Produktionsmengen sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6.

Jährliche Produktion	300 tons RM.	450 tons RM.	600 tons RM.	750 tons RM.	1500 tons RM.
Löhne: 2 Mann = 600 Schichten je M. 8 (bei 1500 tons jährl. Produktion 3 Mann = 900 Schichten je M. 8)	4800	4800	4800	4800	7200
Kohlen: Bis 450 tons jährl. je 100 kg Fett 15 kg Kohle zu M. 2,50 je 100 kg. Bei 600 bis 1500 tons jährl. Verarbeitung je 100 kg Fett 13 kg Kohle	1125	1678	1950	2437	4875
Chemikalien	1560	2340	3120	3900	7800
Amortisation 10%	2280	2880	3430	3770	6490
Assekuranz, Steuern, soziale Abgaben, Generalia usw. 10%	2280	2880	3430	3770	6490
Gesamtspesen	12045	14587	16730	18277	32855
Spesen für 100 kg Fett	4,01	3,24	2,79	2,43	2,19

Bei obiger Berechnung der Kohle ist eine siebenfache Verdampfung vorausgesetzt, und ferner ist vorausgesetzt, daß immer eine Arbeitsphase rasch auf die andere folgt, so daß das Fett oder z. B. die Autoklavenseife nicht erst erkaltet, wodurch dann zum Wiederanwärmen ein unnötiger Mehrverbrauch an Kohlen entstehen würde.

In den in Tabelle 6 angeführten Fabrikationsspesen sind Kosten für Reinigung und Eindampfen des Glycerinwassers nicht enthalten, dagegen sind außer den effektiven Spesen für Spaltung, Zersetzung der Autoklavenseife usw. auch diejenigen für Kohle, Chemikalien usw. für die Vorreinigung inbegriffen. Da diese nicht bei allen Fetten gleich sind, wurden sie reichlich hoch eingesetzt. Die Spesen für Assekuranz, Steuern, soziale Lasten, Generalia usw. sind mit 10% schwerlich zu hoch angegeben. Daß z. B. Steuern und soziale Abgaben im Verhältnis zur Zeit des Erscheinens der 1. Auflage des Werkes beträchtlich gewachsen sind, unterliegt keinem Zweifel.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Spaltungskosten mit steigender Produktionshöhe bedeutend abnehmen.

Eine Rentabilitätsberechnung aufzustellen, ist nicht möglich angesichts der sehr verschiedenen Preise der Fettstoffe und des gleichfalls sehr verschiedenen Glyceringehaltes sowie der zur Zeit stark schwankenden Glycerinpreise.

Da kupfergefütterte Autoklaven, wie bereits oben geschildert, dieselben Dienste tun und lange betriebsfähig bleiben, kann man die Anschaffungskosten einer Autoklavenanlage sehr wesentlich verringern und folglich auch die Spesen für Versicherung und Abschreibungen in der Kalkulation der Fabrikationsspesen. Die Anlagekosten für eine jeweilige Spaltung von 1500 kg z. B. stellen sich bei Verwendung eines gefütterten Autoklaven um rund 7000 RM., von 2500 kg Fett um rund 10000 RM. niedriger, also nur noch auf 21800 RM. bzw. 27700 RM. Hierdurch ermäßigen sich die Fabrikationsspesen je 100 kg verarbeitetes Fett auf 3,05 RM. bzw. 2,30 RM.

Während des Krieges wurde, wie dem Verfasser bekannt wurde, das nach längerem Gebrauch undicht gewordene Kupferfutter eines Autoklaven in einer Spaltanlage entfernt, und da ein neues Futter nicht erhältlich war, wurde in dem schmiedeeisernen, geschweißten Autoklaven weitergespalten. Da die Abnutzung schwächer war, als ursprünglich befürchtet, konnte der Autoklav in dem ungefütterten Zustande noch $4^1/_2$ Jahre benutzt werden, trotz teilweisem Tag- und Nachtbetrieb.

III. Die Reaktiv-(Twitchell-)Spaltung.

Von Hans Heller.

I. Wesen der Methode.

Die Reaktivspaltung verdankt ihre Erfindung dem Amerikaner Ernst Twitchell (1897) und wird daher im allgemeinen nach ihm benannt. Besser ist der Name Reaktivspaltung, weil damit zugleich das Wesen dieser Spaltungsart gekennzeichnet wird. Es besteht darin, daß Fette der sauren Verseifung unter Zusatz eines den Spalteffekt stark beschleunigenden chemischen Reaktivs unterworfen werden.

Die saure Verseifung an sich wurde seit Jahrzehnten ausgeführt. Sie beruht, wie alle Fettspaltungen, auf einer Hydrolyse. Als Beschleuniger der Hydrolysierung diente konzentrierte Schwefelsäure, die bei ca. 100° in das Fett eingetragen und kurze Zeit darauf einwirken gelassen wurde. Hierauf wurde mit Wasser so lange

gekocht, bis eine Zerlegung in Fettsäure und Glycerin erfolgt war. Die Wirkung der Schwefelsäure ist indirekter Art. Zunächst bildet sie mit dem Spaltgut definierte Sulfofettsäuren. Die Sulfofettsäuren besitzen gegen Öl wie gegen Wasser eine sehr geringe Oberflächenspannung. Sie verteilen sich demzufolge in beiden Medien außerordentlich leicht und bewirken hierdurch eine weitgehende Dispergierung beider Stoffe ineinander. Die der hydrolytischen Spaltung zugängige Ölοberfläche wird mithin um ein Vielfaches vergrößert, die Spaltgeschwindigkeit beträchtlich erhöht. Hinzukommt die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen der Sulfosäure an sich, sowie der Schwefelsäure, die aus den Sulfofettsäuren langsam wieder abgespalten wird.

Die Nachteile dieser Spaltmethode liegen vor allem darin, daß die konzentrierte Schwefelsäure sowohl Fettsäuren wie auch Glycerin angreift. Starke Bräunung, ja Schwarzfärbung, ist die Folge. Ohne nachfolgende Destillation wären die sauren Spaltprodukte nicht zu verwenden. Die Sulfofettsäuren zerfallen, wie gesagt, bei der Spalttemperatur in ihre Komponenten, wodurch mithin das emulgierend wirkende Moment allmählich wieder ausgeschaltet, die Spaltwirkung also beeinträchtigt wird.

Twitchells Erfindungsgedanke bestand nun darin, das durch die Einwirkung der Schwefelsäure im Reaktionssystem sich zunächst erst bildende „Spaltreaktiv" der Masse von vornherein fertig zuzusetzen. Als bestgeeignet bezeichnet er in seinem grundlegenden Patent (Engl. Pat. 4741 von 1898; D.R.P. 114491) „aromatische Sulfofettsäuren, d. h. Verbindungen der Schwefelsäure mit einer Fettsäure und einem Körper (richtiger „Stoff"! H.) der aromatischen Reihe". In Versuchen am Triacetin fand er, daß solche Verbindungen in der gleichen Zeit eine ebenso starke Spaltwirkung ausüben wie Salzsäure, beide in $^1/_{75}$ normaler Konzentration angewendet[1]). (Diese Versuche gehen allerdings in homogener Lösung vor sich, sind auf das bei der Fettspaltung ausschließlich vorliegende heterogene System also nicht ohne weiteres übertragbar.)

Am wirksamsten erwies sich in Twitchells Versuchen die Naphthalinstearosulfosäure (über ihre Darstellung siehe unten!), deren technische Form als Twitchellreaktiv schlechthin bezeichnet wird. Sie ist dem gewöhnlichen, d. h. den bei der sauren Verseifung entstehenden Sulfofettsäuren (z. B. Stearinschwefelsäure) in dreifacher Hinsicht überlegen: 1. Sie hat ein sehr großes Emulsionsvermögen; 2. Sie ist stark sauer; 3. Sie ist bei 100° beständig[2]).

Zu 1. Das Emulsionsvermögen beruht auf der Löslichkeit des Twitchellreaktivs in Wasser und in Fett. Die der Hydrolyse zugängliche Grenzfläche Öl—Wasser, an der allein die Spaltung vor sich geht, ist also außerordentlich groß.

Zu 2. Durch seinen stark sauren Charakter trägt das Reaktiv weiterhin zur Beschleunigung des Spaltvorganges bei, da dieser in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration verläuft.

Zu 3. Die Kochbeständigkeit des Reaktivs schließlich verhindert seinen Zerfall. Es bleibt mithin voll wirksam, wohingegen die gewöhnlichen Sulfofettsäuren, wie oben erwähnt, zerfallen.

Das Twitchellreaktiv wirkt, wie unten näher ausgeführt, als Katalysator. Mithin vermag es auch den der Fettspaltung entgegengesetzt laufenden Vorgang, die Veresterung von Fettsäuren, zu beschleunigen. In der Tat hat Twitchell diese Eigenschaft seines Reaktivs zur Synthese von Neutralfetten aus Fettsäuren und Glycerin (Franz. Pat. 371689) auszunutzen versucht[3]).

1) Vgl. Seifens.-Ztg. 1907, **34**, 101. — 2) J. Amer. Soc. Chem. **28**, 196. — 3) Vgl. Seifens.-Ztg. 1907, **34**, 401. — Ausführlicher: J. Amer. Chem. Soc. **29**, 566.

Wissenschaftlich interessant ist es sodann, daß Gemische fester und flüssiger Fettsäuren mittels Twitchellreaktivs getrennt werden können. Dieses ist, wie gesagt, fett- und wasserlöslich. Sind die festen Fettsäuren auskrystallisiert, so befindet sich das Reaktiv gelöst in den flüssigen Säuren und ermöglicht, diese mit Wasser auszuwaschen. Die Fratelli Lanza-Turin haben diese Trennungsmöglichkeit für die Stearinindustrie auszunutzen versucht und sich ein diesbezügliches Verfahren durch D.R.P. 191238 schützen lassen[1]).

Hinsichtlich der Wirkungsweise entspricht dem Twitchellreaktiv nun eine ganze Reihe anderer Stoffe, die meist kurz vor oder nach Ablauf des Twitchellpatentes (im Jahre 1913) in den Markt kamen. Wir werden im folgenden Abschnitt sehen, daß chemisch gewisse Unterschiede zwischen all diesen Reaktiven bestehen, daß ihre Spaltwirkung gleichfalls unterschiedlich ist, ihrem Wesen nach sind sie gleich.

II. Zusammensetzung und Darstellung von Spaltern.

1. Das Twitchellreaktiv.

Es ist heute nur noch von untergeordneter Bedeutung. Mit ihm sind jedoch eine Reihe wichtiger Untersuchungen über den Mechanismus der Spaltreaktion angestellt worden. Eine eingehendere Berücksichtigung rechtfertigt sich somit. Die Darstellung des Twitchellreaktivs wird am besten nach der folgenden Vorschrift von Warburton vorgenommen[2]):

100 Tl. Ölsäure werden im trockenen Gefäß mit 30 Tl. Naphthalin zusammengeschmolzen. Unter ständigem Rühren wird auf 120° F abgekühlt, wobei sich das Naphthalin in feinen Nadeln abscheidet[3]). Die Masse wird unter ständigem Rühren mit 300 Gew.-Tl. 99,2proz. Schwefelsäure versetzt.

Das geschieht zunächst Tropfen für Tropfen so lange, bis die Heftigkeit der Reaktion nachläßt; dann etwas schneller. Die Temperatur soll 120° F nicht übersteigen. Nach dem Eintragen der Säure wird das Reaktionsgut in die zweifache Menge kalten Wassers gegossen, gut umgerührt, und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage hat sich das Reaktiv als dicke Masse abgeschieden. Ein Waschen findet nicht statt. Vielmehr ist das Reaktiv nach Abzug der wässerigen Unterschicht gebrauchsfertig. Es stellt eine dickflüssige, braune, nach Schwefeldioxyd duftende Masse dar.

Aus dieser Beschreibung geht schon hervor, daß der technisch hergestellte Twitchellspalter nicht einheitlich sein kann. Damit steht folgende, in einem deutschen Zollaboratorium angefertigte Analyse in Einklang[4]).

Eigentliches Reaktiv	52,5%
Rohe, feste Fettsäuren	23,0%
Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe	19,7%
Unverseifbares	1,1%
Freie Schwefelsäure	3,8%

Ein abweichendes Ergebnis, bei dem aber ebenfalls ca. 10% unveränderte Fettsäure, ca. 13% Wasser und Flüchtiges gefunden wurden, hatte eine andere Analyse[5]). Auch Grosser[6]) fand im Twitchellspalter unangegriffene Ausgangsmaterialien,

1) Seifenfabrikant 1906, **26**, 954. — 2) Elsdon, G. D., Edible Oils and Fats (London 1926), 14. — 3) Um diese Ausscheidung zu verhindern, empfiehlt Benz Zusatz von Benzol (3/4 der Naphthalinmenge). Die Sulfonierung soll dadurch zugleich erleichtert werden. — 4) Seifenfabrikant 1914, 41, 182. — 5) Ztschr. f. angew. Chem. 1913, Wirtschaftsteil S. 33. — 6) Seifens.-Ztg. 1914, 41, 736.

die er von dem eigentlichen Reaktiv mittels Petroläther trennte, worin dieses unlöslich ist. (Seine Schlußfolgerung, daß der Petrolätherauszug ein Maß für die Güte des Spalters sei; ist jedoch nicht haltbar.)

Aus all diesen Befunden geht jedenfalls hervor, daß der Twitchellspalter in der Form, in der er gehandelt wurde, zeit seines Bestehens von wechselnder Zusammensetzung gewesen ist. Wohl stellte er einen bedeutenden Fortschritt, aber noch keine Ideallösung des Reaktivspaltungsproblems dar. Twitchell selbst hat darum schon an der Verbesserung des Spalters gearbeitet und brachte

2. Das Twitchelldoppelreaktiv

in den Handel. Sein Vorzug sollte in seiner Reinheit bestehen. Nach Franz. Pat. 456956[1]) ist das Doppelreaktiv nicht eine Säure selbst, sondern ihr Bariumsalz, das erst im Spaltansatz durch die gleichzeitig eingetragene Schwefelsäure in die entsprechende Sulfosäure verwandelt wird. Das fast farblose Doppelreaktiv hat bisher keine größere Bedeutung erlangt.

In Europa haben zuerst die Vereinigten Chemischen Werke A.-G., Charlottenburg, eine Weiterentwicklung der Spaltsubstanzen versucht. Der Grundgedanke, eine sulfonierte Verbindung anzuwenden, ist, wie schon oben erwähnt, nie verlassen worden. Doch wurde die Basis in verschiedenster Weise verändert. Das liegt nahe, zumal wenn solche Grundstoffe schon an sich emulgierende Eigenschaften besitzen. Ein solcher Stoff ist Wollfett, dessen Sulfonierungsprodukt mit rauchender Schwefelsäure recht gute spaltende Eigenschaften hat[2]).

Auch die sulfonierten Wollfettalkohole sowie andere Wachsalkohole wurden von genannter Firma vorgeschlagen[3]). In die Praxis konnten sich diese Stoffe nicht einführen. Dies gelang erst mit dem

3. Pfeilringspalter

der Vereinigten Chemischen Werke. Nach D.R.P. 298773 besteht die aliphatische Komponente dieses Spalters aus gehärtetem Ricinusöl.

100 Gew.-Tl. Ricinushartfett werden mit der gleichen Menge Naphthalin vermahlen und bei 20° unter Rühren in 400 Tl. höchstkonzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Wenn alles homogenisiert ist, wird in 800 Tl. Wasser eingerührt. Die untere Schicht mit ca. 33% H_2SO_4 wird abgezogen, die obere Schicht wird notfalls filtriert und stellt den Spalter dar.

Die Verwendung von hydriertem Ricinusöl mag auffallen. Doch läßt sich der Spalter aus gewöhnlichem Ricinusöl nicht herstellen. Bei diesem reagiert die noch vorhandene Doppelbindung mit der Sulfogruppe unter Bildung eines Anhydrids. Aus diesem Grunde sind auch Tranfettsäuren zur Spalterdarstellung ungeeignet. Die hierin vorhandenen Doppelbindungen geben in Schwefelsäure gleichfalls anhydridartige Stoffe bzw. innere Ester, wodurch der saure Charakter verlorengeht.

Übrigens enthält auch der Pfeilringspalter noch unangegriffenes Neutralfett (oder Polyricinolsäurelactid?).

Der Hauptvorzug des Pfeilringspalters besteht in der helleren Farbe der damit erzielten Fettsäuren[4]). Hierin stimmen verschiedene Autoren überein.

---

1) Vgl. auch D.R.P. 365522 und D.R.P. 385074, sowie Steiner, Seifenfabrikant 1914, **41**, 265. — Über die Herstellung des Doppelreaktivs siehe Seifens.-Ztg. 1923, **50**, 196. — 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1910, S. 237. — 3) Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 1463. — 4) Stein, Max:, Seifenfabrikant 1912, 1.

Die Anwendung ist im übrigen die gleiche wie die des Twitchellreaktivs (siehe unten). Eine Ersparnis an Spalter läßt sich nicht feststellen[1]). Über praktische Erfahrungen mit dem Pfeilringspalter liegen zahlreiche Mitteilungen in der Literatur vor, von denen in der Fußnote einige genannt sind[2]).

4. Der Kontaktspalter.

Mit diesem Spalter wurde zuerst der Nachweis erbracht, daß das Reaktiv nicht notwendigerweise eine aliphatische Komponente zu enthalten braucht. Die Spaltwirkung ist mithin nicht an eine bestimmte Konstitution des Spalters gebunden. Wir werden dies weiter unten näher ausführen (s. S. 51).

Der Kontaktspalter wird bei der Sulfonierung im Laufe der Raffination des Erdöles gewonnen. Die hierbei entstehenden Sulfosäuren wurden früher, gemeinsam mit den Naphthensäuren, bei der nachherigen Neutralisation ausgewaschen und gelangten in Form von Seifen in die Ablaugen. Grigori Petrow fand nun, daß die isolierten Säuren starke Emulsionsbildner sind und sich zur Fettspaltung eignen. Sein diesbezügliches Verfahren, das durch D.R.P. 264785 geschützt wurde, gewinnt den Kontaktspalter wie folgt[3]):

Zur Gewinnung dieser Sulfosäuren in reinem Zustande, d. h. Ausscheidung derselben aus den Sulfurierungsprodukten, wurde bereits vorgeschlagen, die letzteren mit Alkalien zu neutralisieren und die Sulfosalze mit Wasser auszuwaschen. Nach anderen Vorschlägen werden sie, und zwar ausschließlich aus dem nach der Abscheidung der unangegriffenen Kohlenwasserstoffe zurückbleibenden sauren Gudron (sauren Harz) mit Wasser ausgewaschen und durch Krystallisation der Calciumsalze gereinigt.

Da die Wasserlösungen der freien Naphthasulfosäuren, ebenso auch deren Alkalisalze, mit den Kohlenwasserstoffen und harzähnlichen Sulfurierungsprodukten sehr leicht Emulsionen bilden, ist die Ausscheidung der Sulfosäuren in reinem Zustande nach den erwähnten Verfahren mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Die bei der Sulfurierung der Naphthakohlenwasserstoffe sich bildenden Sulfosäuren gehen nun in die saure Gudronschicht nur zum Teil über, zum Teil bleiben sie in den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen gelöst.

Es wurde nun gefunden, daß die Sulfosäuren beim Waschen der letzteren mittels einer kleinen Menge Wein- bzw. Holzgeist oder Aceton in diese Lösungsmittel übergehen und auf solche Weise aus den Naphthadestillaten leicht und glatt ausgeschieden werden können. Durch Erwärmen oder mittels Luftdurchleitens können die Lösungsmittel entfernt und die Säuren vollständig rein erhalten werden. Sie haben die Form einer gelblichen harten oder halbweichen, in Wasser löslichen unkrystallinischen Masse, bestehend aus einem Gemisch von Sulfosäuren der zyklischen Reihe, enthalten eine Sulfogruppe im Molekül und besitzen ein hohes Molekulargewicht (über 250). Die Wasser- und Alkalilösungen der Sulfosäuren besitzen eine bedeutende Emulsionsfähigkeit und Waschkraft und können in verschiedenen Gebieten der Technik Anwendung finden.

Derjenige Teil der Sulfosäuren, welcher nach der Sulfurierung der Napthakohlenwasserstoffe in die saure Gudronschicht (saure Abfälle) übergeht, kann auch mittels Bearbeitung der letzteren mit Naphthadestillaten oder Mineralölen ausgeschieden werden. Die Sulfosäuren gehen dabei in die Kohlenwasserstoffe über und können aus denselben, wie oben bereits beschrieben, mittels Alkohol oder Aceton extrahiert werden.

Beispiel:

10000 kg der Fraktion des Bakuer Erdöls vom spezifischen Gewicht 0,889 werden nach der Bearbeitung mit einer kleinen Menge Schwefelsäure (Monohydrat) und Trennen der sauren Schicht nochmals mit 25% rauchender Schwefelsäure bearbeitet, daraufhin

1) Siehe z. B. Steffan, Seifens.-Ztg. 1913, 40, 550, 641. — 2) Seifens.-Ztg. 1913, 1167; 1914, 41, 311, 338, 392; 1915, 42, 93 u. a. — 3) Über die Entwicklung der Herstellung des Kontaktspalters siehe Petrow, Masloboino-Shirowoje Djelo 1926, 10, 54. C. 1927, II, 2129. Die technische Darstellung beschreibt B. Wlassenko, Neftjanoe Chozjajstwo 1927, 12, 542. — C. 1927, II, 1525. — Siehe auch Petrow, Dimakow u. Luksa, Seifens.-Ztg. 1927, 54, 163ff.

wird der Gudron ausgeschieden und das Destillat mit 400 kg wässerigem Alkohol (1 Tl. Alkohol + 2 Tl. Wasser) gemischt. Nach einigem Stehen scheiden sich ungefähr 800 kg dicker durchsichtiger Lösung aus, welche ungefähr 400 kg organischer Sulfosäuren enthält. Diese Lösung kann zwecks Anreicherung mit Säuren zum Waschen einer neuen Menge sulfurierten Destillats gebraucht werden. Ein Teil der gebildeten Sulfosäuren bleibt im abgesetzten sauren Gudron. Mit Wasser wird von ihm die freigebliebene Schwefelsäure abgetrennt. Der Rückstand wird mit dem Destillat wieder vermischt, indem die Sulfosäuren in das Destillat übergehen, aus welchem sie, wie oben beschrieben, durch Spiritus extrahiert werden.

Die Ausbeute an organischen Sulfosäuren hängt von der Qualität des Destillates, von der Menge und Qualität der Schwefelsäure und den Arbeitsbedingungen ab. Je mehr Schwefelsäure gebraucht wird, und je reicher sie an Schwefelsäureanhydrid ist, um so mehr organischer Sulfosäuren werden gebildet.

Nach dem D.R.P. 271433 von Petrow werden die sulfurierten Öle mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und zur Entfernung der in den Wasserextrakt mit übergehenden Kohlenwasserstoffe der Wasserextrakt mit Benzin oder dgl. ausgewaschen. Nach dem Beispiel der Patentschrift werden 1000 kg Solaröldestillat mit 100 kg Oleum raffiniert und das vom Gudron abgezogene Öl mit 15 kg Wasser gewaschen.

Nach dem D.R.P. 310925[1]) (Zusatzpatent zu 264785) von Wilh. Happach und Sudfeldt & Co. wird der wässerige Auszug der Sulfosäuren von Kohlenwasserstoffen durch einen Zusatz von Alkohol oder Aceton befreit. Die Kohlenwasserstoffe scheiden sich dadurch aus und steigen an die Oberfläche, während die Sulfosäuren gelöst bleiben.

Sulfofettsäuren, wie sie im Kontaktspalter vorliegen, lassen sich nach Petrow auch aus Braunkohlenteer- und aus Schwefelölen mit einer über 0,91 liegenden Dichte gewinnen.

M. Tilitschejew und A. Dumskaja beschreiben die Herstellung von Kontaktspaltern aus den Solarölen von Grosni[2]). Die Ausbeuten steigen mit der Dichte des Ausgangsmateriales.

Auch die Twitchell-Process-Company hat eine Art Kontaktspalter hergestellt. Er besteht aus den sulfonierten Naphthensäuren, die aus dem Säureschlamm von der Leichtölraffination mittels Wasser ausgewaschen werden[3]). In reinerer Form gewinnt man diese Produkte, wenn sie in ihre Aluminiumsalze überführt und diese mit Naphtha extrahiert werden[4]).

Schließlich sind auch die Sulfosäuren, die bei der Naphtharaffination anfallen, zu dem Kontaktspalter ähnlichen Stoffen verarbeitet worden. Ihre Anwendung ist Happach und Sudfeldt & Co. durch D.R.P. 310455 geschützt[5]). Bei Anwendung von 0,75% dieses Spalters, 0,25% konzentrierter H_2SO_4 und 40% Wasser soll schon nach 5 bis 10 Stunden eine Spaltung von 90% erreicht sein.

Aus allen Mitteilungen über den Kontaktspalter geht hervor, daß auch er weder einheitlich zusammengesetzt ist, noch dem gleichen Rohmaterial entstammt. Ich kann es nur darauf zurückführen, daß bis in die Gegenwart ein eindeutiges Urteil über seine Güte im Vergleich zu andern Spaltern nicht gewonnen worden ist. Selbst bei gleichem Spaltgut sind erfahrungsgemäß die Ergebnisse verschiedener Fabriken einander widersprechend. Auf die Vorreinigung allein (s. S. 52) können diese Unklarheiten nicht zurückgeführt werden. Doch soll nicht verkannt werden, daß ein exakter Vergleich verschiedener Spalter gerade im Großbetrieb schwierig ist.

Tatsächlich ist der Kontakspalter gegenwärtig der meist verwendete Spalter, soweit diesbezügliche Erkundigungen bei europäischen Firmen ein Urteil erlauben. In England und Amerika dagegen verhalten sich viele Seifenfirmen skeptisch.

---

1) Seifens.-Ztg. 1919, **46**, 140. — 2) Neftjanoe Chozjajstwo 1926, **11**, 738. — C. **1927**, I, 2380. — 3) Engl. Pat. 14368. — 4) Divine, Am. Pat. 1495891. — 5) Seifens.-Ztg. 1919, **46**, 81.

Man macht dort der Reaktivspaltung ganz allgemein den Vorhalt, daß sie dunkle Spaltprodukte liefert, die auch die Farbe der Seifen ungünstig beeinflußt.

Nun sind diese Verfärbungen zum Teil auf die, wie wiederholt erwähnt, zweifellos ungleichmäßige und undefinierte Zusammensetzung sämtlicher genannter Spalter zurückzuführen. Diese enthalten bis zur Hälfte pechartige oder solche Stoffe, die oxydativen Veränderungen unterliegen. W. Schrauth hat deshalb chemisch definierte, technisch reine Spalter hergestellt, die an sich eine gute Spaltwirkung besitzen, aber frei sind von solchen Verunreinigungen, die ihrerseits eine Dunkelfärbung des Spaltgutes verursachen könnten[1]). Zugleich bedingt die Abwesenheit solcher Stoffe eine hohe Reinheit, d. h. niedrigen Aschengehalt des Glycerins. Als wirksamste unter vielen anderen ebenfalls spaltend wirkenden organischen Sulfosäuren erwies sich die symmetrische Oktohydro-anthracensulfosäure. Sie wird unter dem Namen

5. Idrapidspalter

von der J. D. Riedel A.-G., Berlin-Britz, in den Handel gebracht[2]). Auch dieser Spalter ist jedoch, entgegen den Absichten seines Erfinders, nicht völlig rein. M. Gelbke hat darin je 5% Wasser, unveränderten Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure nachgewiesen[3]), was G. Petrow und S. Dimakow bestätigten[4]). Diese Autoren behaupten ferner, daß die dem Spalter zugrunde liegende Sulfosäure allein zur Hervorbringung des Spalteffektes nicht genüge. Ein Schwefelsäurezusatz sei nötig, um den Prozeß schnell genug ablaufen zu lassen. Damit wäre allerdings der Übelstand der verfärbenden Schwefelsäure auch im Idrapidspalter nicht beseitigt. Ja, in einer späteren Veröffentlichung weist Gelbke sogar nach, daß auch der Sulfosäureanteil des Idrapidspalters nicht einheitlich ist. Er besteht aus ca. 45% einer krystallinischen Sulfosäure mit geringem Spaltvermögen und aus ca. 40% einer polymerisierten Sulfofettsäure unbekannter Konstitution, die allerdings eine starke Spaltwirkung ausübt[5]). Schrauth[6]), sowie Schrauth und Hueter[7]) weisen demgegenüber darauf hin, daß in der Praxis der Idrapidspalter hinsichtlich Mengenverbrauch, Spaltdauer und Farbe der Produkte die besten Ergebnisse gezeitigt habe. So ließ sich Rindertalg mit 0,5% Idrapid ohne Schwefelsäurezusatz innerhalb 24 Stunden auf 97,0%, Cottonöl mit 1,1% Idrapid ohne H_2SO_4 in insgesamt 38 Stunden auf 96,1% spalten. Dem stehen wiederum Ergebnisse von G. Petrow, S. Dimakow und F. Taksa entgegen. Auf Grund ausgedehnter Versuchsreihen schreiben sie dem Kontaktspalter die Überlegenheit über den Idrapidspalter zu[8]).

6. Andere Spalter.

Solche sind in beträchtlicher Zahl empfohlen worden. Nur einige seien genannt. McKee und Levis stellten den sog. Cymolspalter her[9]). Ausgangsmaterial ist das billige Abfallprodukt der Sulfitcellulosefabrikation Cymol (p-Methyl-isopropylbenzol).

Die Herstellung erfolgt, indem man 280 g Ölsäure und 140 g Cymol, also fast molekulare Mengen, mit 300 g Schwefelsäure (66° Bé.) bei einer 35° nicht übersteigenden Tem-

1) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1924, 44, 312. — 2) Vgl. Schrauth: Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, 45, 149; Seifens.-Ztg. 52, 324. — 3) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, 45, 317. — 4) Shurn. Chim. Prom. 1927, 4, 8. — C. 1927, II, 2023. — 5) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, 45, 509. — 6) Seifenind.-Kalender 1927, S. 174. — 7) Seifens.-Ztg. 1925, 52, 525. — 8) Seifens.-Ztg. 1927, 54, 163ff. — 9) Chem. a. Metall. Engin. 1921. Seifens.-Ztg. 1921, 48, 614.

peratur 24 Stunden verrührt. Hierauf wird nach Verdünnung mit 500 g Wasser 20 Minuten gekocht, wodurch bereits ein für technische Zwecke ausreichend reines Produkt erhalten wird. Durch dreimaliges Auskochen mit 2proz. Salzsäure und dreimaliges Ausschütteln mit Petroläther, dem 24stündiges Trocknen auf dem Wasserbade folgt, kann die wirksame Sulfosäure $C_{10}H_{12} \cdot HSO_3 \cdot C_{18}H_{35}O_2$ fast rein dargestellt werden.

Über die Bewährung dieses Spalters ist noch nichts bekannt geworden. Bemerkenswerterweise verwendet auch das Am. Pat. 1622974 der Procter and Gamble Co. Cymolsulfosäure.

Aus den Pechrückständen der Fettsäuredestillation stellte Reyner (Prices Patent Candle Co.) mittels Sulfonieren einen Spalter dar[1]).

Endlich ist des von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, im Jahre 1927 herausgebrachten Divulsonspalters zu gedenken. Er wird in zwei Formen, Divulson D bzw. L, geliefert und stellt eine dunkelbraune, zähflüssige, stark nach Schwefeldioxyd duftende Masse dar. Nach Angaben der Herstellerfirma kann man mit 0,6 bis 1% Divulson ohne Schwefelsäurezusatz innerhalb 8 bis 9 Stunden einen Spaltungsgrad von 85 bis 88% erzielen. Es soll keine Schwierigkeiten machen, ein sich gut absetzendes fast reines Glycerinwasser mit 16 bis 17% Reinglycerin zu erhalten. Auch hier wird die helle Farbe der Fettsäuren (zufolge Fehlens des Schwefelsäurezusatzes) hervorgehoben.

Die Farbe der Fettsäuren steht bei allen Erörterungen für und wider die Reaktivspaltung im Vordergrund. Ich möchte auf Grund eigener Erfahrungen und mannigfacher Beobachtungen sagen, daß nicht der Spalter als solcher ausschlaggebend dafür ist, sondern andere Momente, auf die im praktischen Teil aufmerksam gemacht werden soll. Eine Stütze dieser Auffassung liegt darin, daß die Erzeuger von Reaktiven selbst Verfahren zur Verbessserung der Farbe der Spaltprodukte ausgearbeitet haben. So schützt das D.R.P. 310387 von Happach und Sudfeldt & Co.[2]) das folgende Verfahren: Die von Schwefelsäure, Spalter, Wasser und Glycerin gut gereinigte Fettsäure wird bei 50 bis 100° mit Luft geblasen. Nach 1 bis 4 Stunden tritt Bleichung ein. Spaltung mit Luftausschluß ist hiernach also nicht mehr erforderlich[3]).

G. Petrow, der Erfinder des Kontaktspalters, spaltet zwecks Bleichung in Gegenwart farbstoffabsorbierender Stoffe, wie z. B. Tierkohle usw.[4]).

W. Schrauth und H. Hausamann endlich vermischen den Spalter von vornherein mit Adsorbentien, wie Kieselgur, Fullererde, Tierkohle u. a.[5]). Auch so sollen die Spaltprodukte heller anfallen.

III. Wirkungsweise der Spalter.

Die Spalter wirken als Katalysatoren. Mit Recht betonte Twitchell die chemische Individualität seiner Sulfosäuren. Das hat später A. E. Sandelin[6]) bestätigt: weder α- noch β-Naphthalinsulfosäure, noch Oxystearinschwefelsäure, noch deren Mischungen mit Schwefelsäure spalten merklich. Es muß also im Twitchellreaktiv eine definierte Verbindung mit den kennzeichnenden Eigenschaften des Spalters vorliegen. Und zwar ist es auf Grund von Abbauversuchen, das in β-Stellung sulfonierte Additionsprodukt der Ölsäure an Naphthalin.

---

1) Engl. Pat. 194804. — 2) Seifens.-Ztg. 1919, 46, 57. — 3) Ich bemerke, daß dieses Verfahren in der ersten in Deutschland betriebenen Twitchellspaltanlage, nämlich bei Gustav Hubbe in Magdeburg, zuerst entdeckt und angewendet worden ist. — 4) Engl. Pat. 252211. — 5) Am. Pat. 1608341. — 6) Ann. Academ. Scient. Fennicae 1919; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1922, 42, 496.

E. Grimlund hatte das Reaktiv durch Waschen mit Salzwasser in einen sauren löslichen und in einen stark emulgierenden, aber nicht spaltenden unlöslichen Teil zerlegt. Dieser sollte emulgieren, die Spaltung aber durch die Säure bewirkt werden[1]. F. Hoyer schloß sich dieser Auffassung an[2]. Aber Sandelin (l. c.) konnte nachweisen, daß die Sulfosäure mit Kochsalz ein saures Natriumsalz bildet, wobei Salzsäure frei wird. Dieses saure Salz emulgiert stark, aber es ist inaktiv. Die Salzbildung also ist der Grund für die Inaktivierung durch Waschen mit Kochsalzlösung, nicht aber die Entfernung der freien Schwefelsäure.

Für diese Befunde sprechen Schrauths Untersuchungen nachdrücklich.

Die katalysierende Wirkung der Reaktive beruht auf ihren schon eingangs erwähnten drei Eigenschaften: Emulsionsfähigkeit, Wasserstoffionenbildung und Kochbeständigkeit. Demzufolge müssen alle Umstände, die die Entfaltung dieser Eigenschaften begünstigen, die Spaltung befördern; alle Faktoren, die ihnen entgegenlaufen, andererseits, beeinträchtigen die Spaltwirkung.

α) Emulsionswirkung.

Sie beruht auf der Verminderung der Oberflächenspannung von Fett gegen Wasser. Je mehr Sulfosäure im Fett gelöst ist, um so größer wird diese Erniedrigung. Die Sulfosäure geht nun aus dem Wasser ins Fett, wenn sie aus der wässerigen Phase verdrängt wird. Am wirksamsten geschieht dies durch Schwefelsäure. Diese Wirkung ist die primäre Bedeutung der Schwefelsäure für die Wirkung des Spalters. Naturgemäß hat diese Verdrängungsreaktion ihr Optimum, da bei völligem Verschwinden der Sulfosäure aus dem Wasser ja wiederum zwei Phasen ohne „Löslichkeitsvermittler" nebeneinander bestünden. Das Optimum ist bestimmt worden. Es liegt nach O. Steiner[3] bei einem Zusatz von 50% der Spaltermenge an Schwefelsäure. Lediglich bei Baumwollsaatöl sind 75% der Spaltermenge an Schwefelsäure nötig. Mehr Schwefelsäure beschleunigt die Spaltung nicht.

Ubbelohde und Roederer fanden, daß Fettsäuren durch Reaktiv sehr viel schwieriger emulgiert werden als Neutralfette[4]. Entnimmt man daher dem Spaltgemisch gegen Ende der Spaltung Proben, so tritt binnen kurzer Zeit Trennung in zwei Schichten ein. Ein Zusatz von weiteren Mengen Reaktivs erhöht die Beständigkeit der Emulsion. So erklärt sich, daß mit einem größeren Prozentsatz an Spalter auch bessere Spaltergebnisse erzielt werden.

Die Wichtigkeit einer guten Emulsion geht auch daraus hervor, daß ungeeignetes Rühren des Spaltsystemes die Spaltung beeinträchtigt[5].

β) Wasserstoffionenbildung.

Es bedarf hier nicht einer elementaren Darstellung der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen auf hydrolytische Vorgänge im allgemeinen. Es genügt der Hinweis, daß mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration die Hydrolysengeschwindigkeit zunimmt.

Dementsprechend wirken der Spaltung entgegen alle diejenigen Stoffe, die die Konzentrationsverhältnisse nach geringeren p_H-Werten verschreiben. Hierher gehören vor allem die meisten Neutralsalze. Hoyer[6] fand, daß Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumacetat, Mangansulfat und Calciumsulfat die Spaltung ver-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1912, 25, 1326. — 2) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 3. — 3) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1924, Nr. 38. — 4) Seifenfabrikant 1918, 38, 426. 5) Petrow, Dimakow u. Taksa, Seifens.-Ztg. 1927, 54, 163. In dieser Arbeit sind dispersoiden Verhältnisse eingehender berücksichtigt. — 6) Hoyer, l. c..

hindern bzw. verlangsamen, was Steiner und andere Autoren bestätigen. Auch die Vorschrift Twitchells, zur Spaltung lediglich destilliertes (Kondens-) Wasser zu verwenden, erklärt sich hieraus.

Im gleichen Sinne nachteilig wirkt die Anreicherung von Glycerin in der wässerigen Phase im Verlauf der Spaltung.

Mit wachsendem Hydrolysengrad, d. h. je reicher an freier Fettsäure das Spaltgut wird, nimmt die Spaltgeschwindigkeit ab. Diese muß schließlich gleich Null werden, wenn das für das betreffende System gültige Gleichgewicht erreicht ist.

Um Spaltgrade über 90% zu erzielen, arbeitet man daher in meist zwei „Spaltungen". Man zieht das abgesetzte Glycerinwasser ab und ersetzt es durch neues reines Wasser. Man verschiebt damit das Gleichgewicht zugunsten der freien Fettsäure. Um diese Verschiebung aber noch weiter zu treiben, muß die Wasserstoffionenkonzentration erhöht werden. Das geschieht durch Zusatz weiterer Schwefelsäure zum Spaltgemisch. Ein solcher kann nur dann entbehrt werden, wenn das System per se sauer genug ist. Hierzu reicht die Wasserstoffionenbildung des Reaktivs an sich zuweilen aus. Dies lehren die Untersuchungen von Schrauth (l. c.).

γ) Kochbeständigkeit.

Voraussetzung ist hierfür natürlich, daß das Reaktiv so kochbeständig ist, daß es bis zum Beginn der zweiten Kochung und auch während dieser nicht wesentlich zersetzt wird.

A. E. Sandelin (l. c.) hat auch hierfür experimentelle Beweise erbracht. Eine mittels Toluol dargestellte aliphatische Sulfosäure war nicht beständig gegen kochendes Wasser. Sie erwies sich als unbrauchbarer Spalter.

Zusammengefaßt läßt sich also sagen, daß bei Erfüllung der drei genannten und erläuterten Bedingungen die Fettspaltung gewährleistet ist. Die chemische Konstitution des Reaktivs dagegen hat sekundäre Bedeutung. Dies hat Sandelin an zahlreichen Spaltern mit den verschiedensten Komponenten gezeigt. Es geht auch aus der praktischen Brauchbarkeit der oben aufgezählten Reaktive hervor. Daß man ehedem auf die Verwendung einer aromatischen Komponente den Hauptwert legte, erklärt sich aus zwei Umständen. Einmal gestattet gerade der aromatische Kern den Aufbau hochmolekularer, kolloider, emulgierend wirkender Stoffe, dann aber ist er besonders leicht zu sulfonieren.

IV. Die praktische Ausführung der Spaltung.

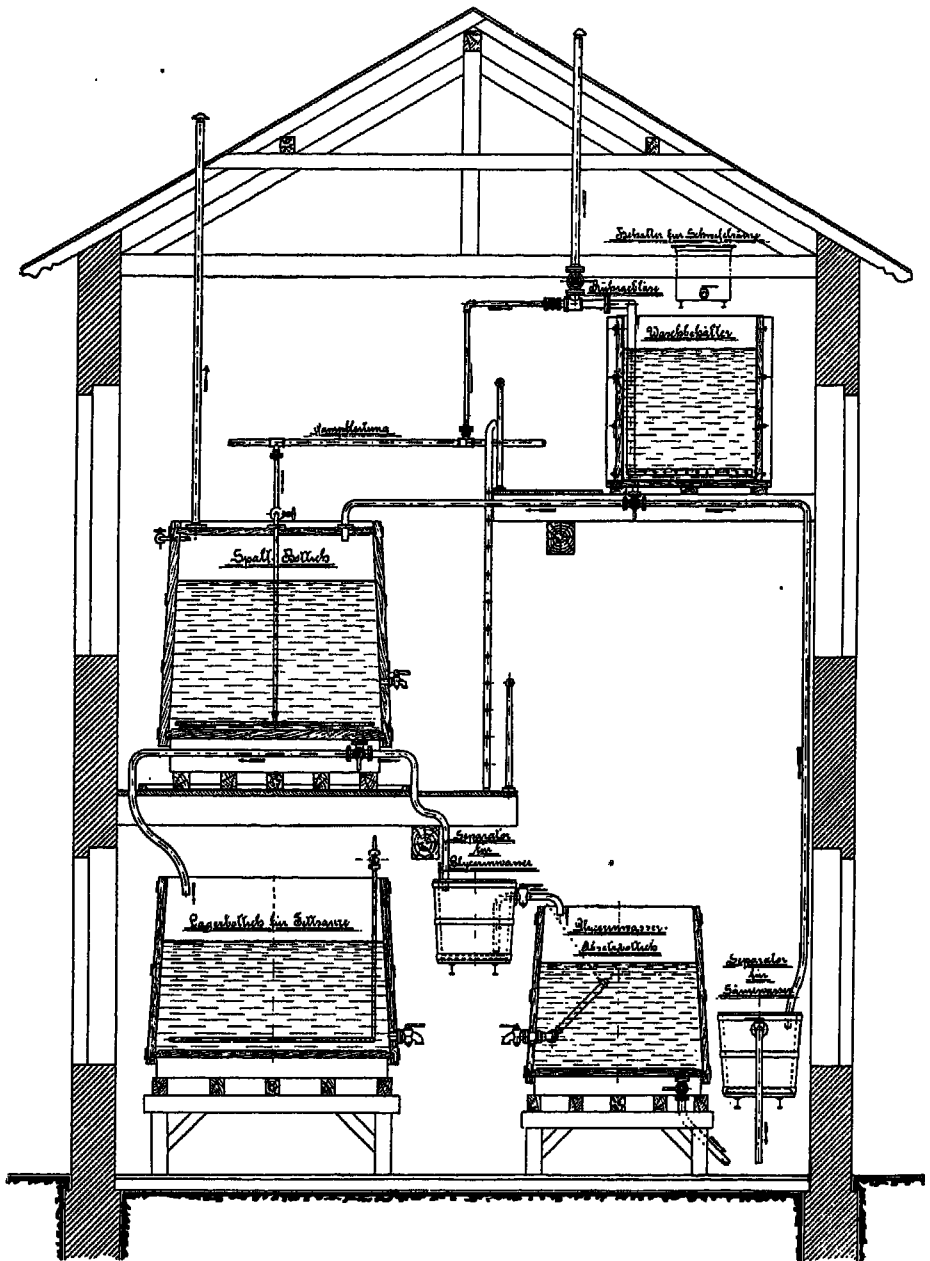
Es geht aus dem Vorstehenden schon hervor, daß die Spaltung einen dem Ideal um so näher kommenden Verlauf nehmen wird, je reiner das Spaltsystem ist. Denn um so weniger machen sich störende Einflüsse auf den Gang der Hydrolyse geltend. In der Praxis geht darum der eigentlichen Spaltung eine Vorreinigung der Fette voraus. Je sorgfältiger diese erfolgt, um so besser sind die Spaltergebnisse. Um so besser ist auch die Farbe der Fettsäuren und die Qualität des Glycerinwassers. Denn die in den Rohfetten enthaltenen Schmutz-, Schleim- und Eiweißstoffe unterliegen der Zersetzung zu dunklen Produkten während der Spaltung. Fehlen sie, wie z. B. in gut raffinierten Ölen, so bedarf es einer Vorreinigung nicht. Die Praxis der Vorreinigung und der Spaltung ist seit Twitchell fast unverändert geblieben, so daß die Darstellung der 1. Auflage im wesentlichen beibehalten werden konnte (siehe auch S. 11 ff.).

Man bringt das zu verarbeitende Fett in einen mit Blei ausgekleideten Be-
lter, welcher mit Rührgebläse und Dampfschlange versehen ist, und erhitzt es
f die in untenstehender Tabelle angegebene, von der Art des Fettes abhängende
mperatur mit direktem Dampf. Dann wird das Rührgebläse angestellt, worauf
ın Schwefelsäure von 60° Bé in dünnem Strahl zufließen läßt. Die Quantität
· anzuwendenden Schwefelsäure, sowie die Dauer der Waschung gibt nachfolgende
belle 7 an.

Tabelle 7. Vorreinigung der Fette zur Twitchellspaltung.

	Temperatur des Fettes bei Beginn der Waschung	Zusatz von Schwefelsäure	Dauer der Waschung	Bé-Grade des abgesetzten Säurewassers
nöl	20	1½%	1 Std.	15
tonöl	50	2%	1 „	20
mkern- und Cocosöl	50	1½%	1 „	15
g	55	1¼%	1 „	10
allfett	50	1¼%	1 „	10
nußöl	30	1½%	1 „	15
n	80	2—3%	1 „	—

Diese Zahlen sind lediglich Anhaltspunkte. Hier, wie in allen folgenden Phasen
Reaktivspaltung, ist vor schematischen Arbeiten zu warnen. Denn die Roh-
fe sind viel zu verschiedenartig, als daß ein „Rezept" gegeben werden könnte.
Die angewandte Säure soll nicht stärker als 60° Bé (= etwa 77% H_2SO_4) sein,
ie sonst das Fett bräunt, während Säure von 60° Bé die Fette nicht nachteilig
nflußt, wenn offener Dampf zum Sieden verwendet wird. Es ist von größter
htigkeit, daß das abzulassende Säurewasser nicht schwächer sei, als wie oben
egeben, da sonst die Fette bei der eigentlichen Spaltoperation schwerer zu spal-
sind. Im allgemeinen besteht keine Schwierigkeit, das Säurewasser in der rich-
n Stärke zu erhalten, wenn man sich an obige Weisung hält und die Fette mög-
st frei von Kondenswasser in das Waschgefäß bringt. Wenn das Fett bei Be-
der Dampfzufuhr zu kalt oder der Dampf zu naß ist, so kann es vorkommen,
das Säurewasser zu schwach ausfällt. Man kann sich in diesem Falle beim näch-
Mal dadurch helfen, daß man das Fett mit Dampf erwärmt, das Kondenswasser
tzen läßt, abzieht und dann erst mit der Vorreinigung beginnt.
Wenn das Säurewasser abgelassen ist, ist das Fett zur Spaltung geeignet
kann in den Spaltbottich abgelassen werden.

Die Vereinigten Chemischen Werke A.-G. schreiben bei Anwendung des Pfeil-
palters nach Ablassen des Säurewassers noch ein einstündiges Kochen mit offenem
pf nach Zusatz von 10% Frischwasser vor, ehe das gesäuerte Fett der eigentlichen
tung unterworfen wird. Offenbar bezweckt diese Vorschrift die Verhütung einer zu
n, der Farbe der Fettsäuren abträglichen Acidität, da der Pfeilringspalter ziemlich
sauer geliefert wird.
Für Leinöl gibt die Firma Sudfeldt & Co. in Berlin zum Zwecke der Erzielung
nders heller Fettsäuren folgende abgeänderte Arbeitsvorschrift:
„Es ist unbedingt darauf zu achten, daß beim Fördern des Leinöls kein Wasser
n den Waschbehälter gelangt, also auch kein Kondenswasser, was bei Förderung
ls Montejus der Fall sein würde. Das Öl wird im Waschbehälter ohne Anwärmung
flottem Krücken mit 2% Schwefelsäure von 60° Bé vermischt, die man allmählich
ßen läßt. Wenn alle Säure zugeflossen ist, krückt man nochmals eine Viertelstunde.
ı diese Behandlungsweise normal gewirkt hat, so muß das Öl ein trübes, schwarzes
hen haben. Man überläßt die Masse nun während der Nacht der Ruhe und läßt sie

Schema einer Twitchell-Fettspaltungsanlage.

Ubbelohde, Hdb. d. Öle u. Fette III. 2. Aufl. *Verlag von S. Hirzel, Leipzig.*

am folgenden Morgen in den Spaltbottich fließen. Die Spaltung beginnt nun ohne weiteres (also auch ohne die bisherige Auswaschung im Bottich) nach Zusatz von Glycerinwasser II der vorhergegangenen Operation und nach Zusatz des Reaktivs. Die grünschwarze Farbe verliert sich schon nach kurzer Zeit, sobald die Masse richtig in Wallung ist, und die Fettsäure sowie die daraus hergestellte Seife werden sehr hell. Säurezusätze dürfen bei dieser Arbeitsweise nicht mehr gemacht werden.

Auf dem Boden des Waschbehälters sieht man nach dem Ablassen des Öles eine zähe, schwarze Schicht, die aus Säure, Eiweißteilen und geringen Ölspuren besteht. Die Eiweißteile und Ölspuren betragen etwa 1% des Öles. Sie werden gesammelt und später in einem Holzfasse oder verbleiten Behälter mit Salzlauge und mit direktem Dampf ausgekocht, wobei alles Öl gewonnen wird, so daß also bei dem Verfahren nichts verlorengeht."

Ist Knochenfett nicht genügend vorgereinigt, so kommt man auch nach 6tägigem Kochen mit dem Fettsäuregehalt nicht über 90%[1]). Große Schwierigkeiten bereiten Trane, wenn nicht die Leimstoffe, bevor die Spaltung beginnt, vollständig abgeschieden sind. Zur Vorreinigung solcher minderwertiger Fettstoffe wird bisweilen Salzsäure empfohlen, deren Anwendung besonders bei kalkseifenhaltigen Fetten, wie bei Knochenfett, angezeigt ist, die durch Salzsäure vollständiger zersetzt werden. Man wendet z. B. in Mischung 2 bis 3% Schwefelsäure und 1% Salzsäure (15° Bé) an. Das abgezogene Säurewasser soll dann 10° Bé zeigen.

In vielen Fällen erzielt man hellere Fettsäuren, wenn die Vorreinigung nicht mit konzentrierter, sondern mit 25 Prozent Schwefelsäure mit 5% H_2SO_4 vorgenommen wird. Setzt man (z. B. bei Talg und bei Sonnenblumenöl) ferner noch 2,5% Natriumsulfat hinzu, so soll die Farbe der Fettsäuren noch besser ausfallen[2]). Zu beachten ist, daß starke Säuren zu einer Spaltung schon bei der Vorreinigung führen und Glycerinverluste bedingen.

Tafel II Fig. 20 zeigt eine Anlage zur Spaltung von 25000 kg pro Woche oder ca. 5000 kg pro Operation. In der obersten Etage steht der mit Blei ausgeschlagene Behälter zur Vorreinigung (Waschbehälter). Derselbe kann aus Holz oder Eisen sein und enthält eine Bleischlange mit Löchern zum Einleiten des Dampfes. Darunter befindet sich der eigentliche Spaltbottich. Mit Blei ausgeschlagenes Eisen ist hierfür bei Anwendung sulfoaromatischer Fettsäuren nicht verwendbar, da die Spaltung in einem Bleigefäß nicht vorwärts geht. Der Behälter muß also aus Holz, am besten aus „Pitchpine" sein. Der Behälter enthält auf dem Boden ein Kreuz aus Messingrohr zur Einleitung von Dampf, ein zweites offenes Dampfrohr unterhalb der Oberkante und ist mit einem gut schließenden Deckel versehen, damit die Luft während des Spaltungsvorganges keinen Zutritt hat, da sie sonst die Fettsäuren dunkel färben würde. Aus dem Spaltbottich fließen die Fettsäure und das Glycerinwasser in die zu ebener Erde stehenden Reservoire. Letzteres passiert dabei zur Abscheidung von Fetteilchen einen Separator.

Das im Waschbehälter wie oben beschrieben vorgereinigte Fett wird in den Spaltbottich abgelassen unter Hinzugabe des zur Spaltung nötigen Wassers.

Am besten verwendet man hierzu das aus dem Betriebe resultierende Kondenswasser, und zwar etwa den fünften Teil vom Gewicht des angewendeten Fettes. Sollte sich im Verlaufe der Spaltung zeigen, daß der zur Spaltung nötige Dampf zu viel Wasser kondensiert, so muß man anfangs etwas weniger Wasser zugeben. Bei Verwendung von Kontaktspaltern setzt man gewöhnlich mit Rücksicht auf deren raschere Wirkung und die dadurch bedingte Verringerung der Kondenswassermenge von vornherein mit mehr Wasser an, und zwar nimmt man durch-

---

1) Über die Vorreinigung vgl. auch E. Luksch, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 789; J. Grosser, Seifens.-Ztg. 1922, **49**, 552; ebenda 1925, **62**, 325. — 2) G. Petrow u. N. Sokolow, Masloboino-Schirowoje Djelo 1928, Nr. 1; Seifens.-Ztg. 1928, **55**, 198.

schnittlich 40% in Form von schwachem Glycerinwasser II der vorangegangenen Spaltung. Bei Verwendung von Divulson D (ohne Schwefelsäure) legt man 30 bis 35% Wasser vor, bei glycerinreichen Fetten aber etwa 35 bis 40% Wasser.

Der Dampf wird nun angestellt und der Inhalt des Behälters zum Sieden gebracht. Dieses Sieden soll genügend kräftig sein, damit ein gutes Durchmischen des Inhalts stattfindet und der Dampf aus der Oberfläche der siedenden Masse in Menge entweicht. In den meisten Fällen ist der Dampf, zumal wenn er einem mit kaltem Wasser gespeisten Kessel unmittelbar entnommen wird, lufthaltig. Infolgedessen bedingt auch solcher Dampf Farbverschlechterungen, um so mehr, je länger die Spaltung dauert[1]). Wenn alles gut siedet, gibt man das Reaktiv mit etwas Wasser gemischt hinzu. Zu diesem Zweck befindet sich im Deckel ein kleines Loch, durch welches ein Glas- oder Tontrichter gesteckt wird. Das Reaktiv wird vorher in einem hölzernen Behälter in der drei- bis vierfachen Menge Kondenswasser aufgelöst. Die Quantität des Reaktivs richtet sich nach der Art des Fettes. Je reiner das Fett, desto weniger Reaktiv ist zur Spaltung notwendig[2]).

Man rechnet bei reinen Fetten $^1/_3$ bis $^1/_2$% Reaktiv, bei weniger reinen 1% und bei ganz unreinen bis zu 3%. Vom Kontaktspalter verwendet man durchschnittlich 0,5 bis 0,8% zusammen mit 0,3% Schwefelsäure (60° Bé); bei hochwertigen Fetten braucht man weniger Spalter. Die vom Divulsonspalter benötigten Mengen schwanken zwischen 0,5 bis 1% ohne oder mit 0,1% Schwefelsäure.

Die Masse soll nun je nach Art und Menge des Spalters bis zu 20 Stunden ununterbrochen sieden. Doch genügt es, wenn eine leichte Wallung stattfindet, ein heftiges Sieden hat keinen Zweck. Nach Verlauf dieser Zeit soll das Fett ca. 85 bis 88% freie Fettsäure aufweisen. Der Dampf wird nun durch die über die Oberfläche des Fettes im Bottich mündende Dampfleitung auf die Oberfläche des Fettes geleitet und die Dampfzuleitung in das Fett abgestellt. Dies soll verhindern, daß Luft zu den Fetten zutritt, welche in diesem Stadium die Fettsäure unvermeidlich bräunen würde.

Man läßt nun, immer unter schwacher Dampfzuleitung auf die Oberfläche, das Glycerinwasser absitzen.

Wenn ein ziemlich großes Quantum Reaktiv angewendet wurde, so kommt es in diesem Stadium oft zu einer dauernden Emulsion. Ein wenig Schwefelsäure (0,1 bis 0,2% vom Fettgewicht) und kurzes Aufkochen trennt die Emulsion jedoch sofort. Auch 0,2 bis 0,5% Gips ($CaSO_4$) sind zur Trennung geeignet[3]).

Wenn das Glycerinwasser genügend abgesetzt ist, läßt man es zur Weiterverarbeitung in den dafür bestimmten Bottich ablaufen. Das Quantum des Glycerinwassers soll etwa 50 bis 60% (nicht mehr) des Fettes ausmachen, wenn mehr vorhanden ist, muß man zu Anfang weniger Wasser, wenn weniger als 50%, dagegen mehr Wasser nehmen. Es richtet sich dies ganz nach den örtlichen Verhältnissen. Einige Versuche werden bei jeder Anlage zeigen, wieviel Wasser genommen werden muß, damit es mit dem sich bildenden Kondenswasser zusammen ca. 50% des Fettgewichtes ausmacht.

Das Glycerinwasser soll nicht über 5° Bé stark sein, d. h. ungefähr 12 bis 15% Glycerin enthalten.

Eine höhere Glycerinkonzentration als 16 bis 17% ist nicht anzustreben, da die Spaltgeschwindigkeit wesentlich verlangsamt wird. Je rascher aber die Spaltung vor sich geht, um so besser fallen die Fettsäuren in Farbe aus.

1) Keutgen, Seifenfabrikant 1914, 34, 682. — 2) Über Spaltung von konz. Soapstock und stark sauren Abfallfetten vgl. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 649. — 3) G. S. Petrow, Russische P. Anm. 12441 (1926).

Das Spaltgut ist, wie schon gesagt, nach der ersten Kochung auf rund 85% gespalten. Dieser Spaltungsgrad ist fast allgemein leicht zu erreichen[1]). Um ihn auf etwa 95% zu erhöhen, wird eine zweite Kochung vorgenommen. Es ist hierbei jedoch den in der Einleitung gemachten Erwägungen Rechnung zu tragen und von Fall zu Fall zu beurteilen, ob eine zweite Kochung wirklich wirtschaftlich ist.

Hat man sich zu einer solchen entschlossen, so wird das Glycerinwasser abgelassen und zum Spaltgut etwa 25% frisches Wasser, sowie notfalls 0,1 bis 0,2% Spalter zugegeben; der Dampfzutritt auf die Oberfläche wird abgestellt und der Dampf wieder durch die Masse geleitet, so daß diese in kräftigen Wallungen weiterkocht. Nach 12 bis 14 Stunden soll die Höhe der Spaltung etwa 94% freie Fettsäure betragen. Es ist zu beachten, daß man während der ganzen Zeit des Absitzens des Glycerinwassers, des Ablaufens und des Wiederzugebens des frischen Wassers den Raum über der Fettmasse durch Dampf angefüllt hält.

Am Ende des Siedens gibt man durch den Trichter etwa 0,05% Bariumcarbonat mit Wasser angeschlemmt hinzu, um die freie Schwefelsäure zu neutralisieren. Nachdem man 10 bis 12 Minuten hat durchkochen lassen, prüft man die Neutralität des Wassers mit Methylorange; wenn dasselbe nicht mehr rot gefärbt wird, ist die Neutralisation genügend, andernfalls muß noch mehr Bariumcarbonat zugegeben werden. Rascher als Bariumcarbonat wirkt Barythydrat. Der Dampf kann nun abgestellt werden, und die Spaltung ist beendigt[2]).

Es ist bei vielen Spaltern von Vorteil, sowohl zum ersten als zum zweiten Wasser etwas freie Schwefelsäure ($^1/_5$ bis $^1/_{10}$%) zuzusetzen. Die Spaltung geht dadurch glatter, auch kann man etwas am Reaktiv dadurch sparen. Doch wird die Farbe der Fettsäuren schlechter.

Nach beendeter Spaltung wird das abgesetzte schwache Glycerinwasser (Glycerinwasser II) abgelassen und die Fettsäure kann nach genügendem Absetzen in Fässer gefüllt oder direkt im Betrieb verwendet werden.

Das stärkere Glycerinwasser, welches sich im Glycerinwasserbehälter befindet, wird mit Kalkwasser neutralisiert, bis es Lackmuspapier nicht mehr rötet. Es kann dann mit etwas Knochenkohle durch die Filterpresse filtriert und auf gewöhnliche Weise im Vakuumapparat oder in offenen Pfannen eingedampft werden. (Näheres s. S. 32ff.) Legt man sehr großen Wert darauf, dasselbe möglichst kalkfrei zu erhalten, so muß es genau wie das Glycerinwasser aus der Fermentspaltung mit Barythydrat und Oxalsäure oder mit Barythydrat und Tonerdesulfat, gereinigt werden. Im übrigen wird es genau wie das Glycerinwasser aus der Autoklavenspaltung behandelt.

Der Dampfverbrauch und die Abdampfbeseitigung.

O. Steiner[3]) hat durch exakte Versuche ermittelt, daß bei 40stündiger Spaltdauer mit Twitchellreaktiv der Dampfverbrauch, wenn man von vornherein dem Ansatz 25% Wasser zusetzt, rund 80% vom Fettgewicht beträgt. Hiervon werden 50 bis 55% kondensiert, 25 bis 30% entweichen. Aus Steiners Ausführungen geht hervor, daß im Interesse der Dampfersparnis nur bei Beginn der Spaltung mit hoch-

1) J. Grosser, Seifens.-Ztg. 1925, **52**, 325. — Keutgen, ebenda 1925, **52**, 437. — 2) Keutgen (Seifenfabrikant 1924, **34**, 721) macht darauf aufmerksam, daß die Neutralisation mit Bariumcarbonat oder Barythydrat die nächste Spaltung beeinträchtigt, wenn man das zweite Glycerinwasser als Ansatzwasser der nächsten Spaltung verwendet. Er läßt daher das zweite Wasser unter möglichst gutem Luftabschluß ab, krückt dann $^1/_{20}$% Soda, in etwas Wasser gelöst, in die Fettsäure ein und läßt noch 5 Minuten Dampf einströmen. Er will so dauernd hell bleibende Fettsäuren erhalten. — 3) Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 953.

Tabelle 8. Spaltergebnisse nach dem Reaktivverfahren.

	Stunden	Prima Hammeltalg	Australischer Talg	Südamerik. Talg	Amerikanisch. Talg	Palmöl	Palmöl	Kokosöl	Palmkernöl	Palmkernöl	Olivenöl	Sulfuröl	Cottonöl	Leinöl	Hausabfallfett
Freie Fettsäure im Fett . . .		6%	3,0%	4,5%	2,57%	19,8%	19,8%	1,8%	8,9%	8,9%	4,9%	40%	0%	2,3%	40,8%
Stärke des Säurewassers nach der Fettreinigung		8° Bé	11° Bé	10° Bé	8° Bé	8° Bé	8° Bé	8° Bé	9° Bé	10° Bé	6,7° Bé	18° Bé	17° Bé	12½° Bé	8° Bé
Quantum des benötigten Reaktivs		½%	¾%	1%	3%	½%	1½%	½%	½%	¾%	8/10%	1%	½%	¾%	2%
Spaltung durchschnittlich bei verschieden langer Siedezeit	3	4,8			58,7	33,0	53,0								73,0
	6				86,6										83,3
	7				89,8										
	9														87,9
	12														88,9
	16						94,8	73,1						85,8	
	18	67,1				77,6							47,3		
	24	80,2	81,2	91,3		85,2		85,5	84,0	87,1	92,0	92,5	71,0		
	30														
	36												89,9		
	40	91,8													
	48														
Verhältnis von Fett zu Wasser am Schlusse der ersten Siedeperiode			13 : 7	1 : 1	100:76				122:78	1 : 1	1 : 1	10 : 8			2 : 1
Stärke des Glycerinwassers . .			6°	3½°					5°	4°	3°	2°			
Spaltung durchschnittlich zu verschiedenen Stadien während der zweiten Siedeperiode	4				97,9										
	8	94,9					98,1								93,1
	12												95,7		96,7
	16					91,9		94,9							97,0
	20														
	24		94,2	99,1		95,2			93,1	98,0	96,0	96,1		94,4	
Totale Siedezeit		48	48	48	11	48	24	40	48	48	48	48	44	48	24
Zeitangabe der gewöhnlichen Dauer der ersten und zweiten Siedeperiode	1	36	36	18	7	36	12	24	24	24	20	20	36		12
	2	12	12	12	4	12	8	16	16	12	20	20	12		12

gespanntem Dampf angekocht wurde, während die Spaltung dann mit scharf gedrosseltem Dampf von nur 0,2 at Überdruck fortgesetzt wurde. Steiner kommt zu dem Ergebnis, daß es rentabler ist, mit wenig ($^1/_2$%) Reaktiv 40 Stunden zu spalten als mit viel (1%) nur 20 Stunden. Er rechnet den Kohlenverbrauch der reinen Spaltung auf 100 kg Öl mit 15 kg, und basiert seine Berechnung darauf, daß die Kosten für $^1/_2$% Spalter auf 100 kg Öl gerechnet das $1^1/_2$fache der Kohlenkosten betragen.

Bei einer Größe der Spaltansätze von 5000 kg ist zur Erzeugung des erforderlichen Dampfes für die Spaltung des Öls und die Verseifung der Fettsäure ein Dampfkessel von ca. 30 qm Heizfläche notwendig[1]).

Zur Beseitigung des Abdampfes aus dem Spaltbottich leitet man denselben durch eine Kupferschlange, die in einem 2 bis 3 cbm großen Kühlwasserbehälter liegt. Der Kühlwasserbedarf ist gering, in der Regel genügt für eine Spaltung einmalige Füllung des Kühlbehälters ohne kontinuierliche Erneuerung des Wassers.

Durch Untersuchung des Abdampfkondensats einer Palmkernölspaltung hat Steiner[2]) festgestellt, daß nennenswerte Fettsäureverluste durch Verflüchtigung nicht eintreten. Das Kondensat enthielt 0,17% flüchtige unlösliche und 0,1% wasserlösliche Fettsäuren.

Betriebsergebnisse.

Tabelle 8 enthält eine Übersicht über die Spaltergebnisse bei Anwendung verschiedener Mengen Twitchellreaktiv und nach verschieden langer Spaltdauer, in Tabelle 9 sind einige Analysen von Rohglycerin aus der Twitchellspaltung wiedergegeben.

Tabelle 9. Rohglycerine der Twitchellspaltung.

	Spez. Gewicht	Proz. Glycerin	Proz. Asche	Proz. organischer Rückstand
„Pilkingtons" Glycerin	1,245	89,35	0,41	0,83
Amerikanisches Twitchell-Rohglycerin (aus Knochenfett[grease])	1,2485	91,10	0,23	—
Amerikanisches Twitchell-Rohglycerin (aus Talg)	1,2448	90,66	0,23	—

Die folgenden Tabellen enthalten mit Kontaktspalter erzielte Spaltergebnisse aus den Betrieben der Firma Sudfeldt & Co. (Tabelle 10) und der Mitteldeutschen Seifenfabriken A.-G., Wahren b. Leipzig (Tabelle 11).

Tabelle 10 (der Firma Sudfeldt, Melle in Hann.).

Rohstoff	Kontakt	Dauer der ersten Spaltung	Dauer der zweiten Spaltung	Spaltungsgrad nach der ersten Kochung	Spaltungsgrad nach der zweiten Kochung
Palmkernöl	0,3%	24 Stunden	14 Stunden	86,45%	94,50%
Palmkernöl	0,6%	15 Stunden	6 Stunden	88,88%	95,0%

1) Keutgen, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 247. — 2) Chem. Rev. **1910**, 10.

Tabelle 11 (der Mitteldeutschen Seifenfabriken A.-G., Wahren bei Leipzig).

Datum	Rohstoff	Kontakt	Dauer d. ersten Spaltung	Dauer d. zweiten Spaltung	Spaltungsgrad nach d. ersten Kochung	Spaltungsgrad nach d. zweiten Kochung	Laufende Nr.
28. 4. 1921	Palmöl	0,8%	15 Std.	4 Std.	86,0%	93,8%	1.
21. 9. 1921	Hartfett . . .	0,8 „	15 „	$4^1/_2$ „	85,0 „	94,1 „	2.
10. 10. 1921	Hartfett . . .	0,8 „	15 „	5 „	85,1 „	95,0 „	3.
29. 11. 1921	Leinöl	0,8 „	15 „	4 „	87,2 „	94,0 „	4.
23. 8. 1922	Talg	0,75 „	16 „	4 „	89,7 „	96,6 „	5.
23. 10. 1922	{$^1/_2$ Hartfett, $^1/_2$ Palmöl} .	0,66 „	15 „	5 „	87,0 „	92,5 „	6.
23. 11. 1922	Margarineabfall	0,7 „	15 „	5 „	86,4 „	92,9 „	7.
27. 11. 1922	Talg	0,7 „	15 „	5 „	89,3 „	95,4 „	8.
10. 1. 1923	Talg	0,7 „	15 „	4 „	86,3 „	94,3 „	9.
18. 1. 1923	Margarineabfall	0,7 „	15 „	5 „	85,2 „	94,5 „	10.
15. 2. 1923	Margarineabfall	0,5 „	23 „	16 „	86,8 „	94,0 „	11.
22. 2. 1923	Margarineabfall	0,4 „	23 „	16 „	87,6 „	94,6 „	12.

Die Schwefelsäure- und Wassermenge für die Spaltungen 1 bis 10 (inkl.) betrug für die erste Operation 0,3% und 40%, für die zweite Operation — 0,2% und 15%. Für Spaltung 11 wurden verbraucht zur ersten Operation — 0,4% Schwefelsäure (60° Bé), 30% Wasser; zur zweiten Operation nur 15% Wasser. Spaltung 12. Erste Operation — 0,4% Schwefelsäure, 40% Wasser, zweite Operation — 15% Wasser.

Kalkulation des Twitchellverfahrens.

Für die Anlagekosten einer Twitchellspaltanlage können die in folgender Tabelle gegebenen Zahlenwerte als Maßstab dienen (vgl. auch S. 101). Dieselben beziehen sich lediglich auf die eigentliche Spaltapparatur, während die Kosten für die Weiterbehandlung und Konzentration des Glycerinwassers besonders gerechnet werden müssen. Da die hierfür benötigte Apparatur mit der bei anderen Fettspaltungsverfahren benötigten identisch ist, so genügt es, auf die dort angegebene Kalkulation zu verweisen.

Tabelle 12.

Die Tabelle berücksichtigt Spaltanlagen für vier Operationsquanten, nämlich:

jedesmalige Leistung:		2500 kg	5000 kg	7500 kg	10000 kg
Jahresleistung:		250000 kg	500000 kg	750000 kg	100000 kg
1 Waschbehälter aus 60 mm starkem bestem Kiefernholz, 3 m stark verbleit	Inhalt:	4000 l	7500 l	11000 l	100000 l
	Preis:	900 M	1500 M	2000 M	2500 M
1 Spaltbottich aus bestem amerikanischem Pitch-pineholz, ausgetrocknet, imprägniert	Inhalt:	5000 l	10000 l	15000 l	20000 l
	Preis:	1200 M	1800 M	2800 M	3500 M
1 Behälter für Glycerinwasser I aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz .	Inhalt:	2000 l	4000 l	5500 l	7500 l
	Preis:	200 M	350 M	500 M	600 M
Behälter für Glycerinwasser II aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz .	Inhalt:	1000 l	1500 l	2000 l	2500 l
	Preis:	150 M	180 M	200 M	250 M
Behälter für das abfließende Säurewasser aus bestem, 60 mm starkem Kiefernholz verbleit	Inhalt:	1000 l	1500 l	2000 l	2500 l
	Preis:	280 M	350 M	600 M	750 M
Hähne usw. angenommen	Preis:	700 M	850 M	1000 M	1100 M
Die Gesamtkosten der einzelnen Behälter einschließlich Zubehör stellen sich auf		3430 M	5030 M	7100 M	8700 M

(Ohne Frachten, Montagekosten und Rohrleitungen.)

Im folgenden geben wir einen aus der Praxis stammenden Betriebsbericht, welchen wir der Güte einer deutschen Fabrik verdanken. In diesem Betriebe wurden in 26 Wochen 68 Spaltungen gemacht, so daß durchschnittlich auf die Woche 3 Spaltungen entfielen. Die Spaltdauer war daher notwendig begrenzt. Ferner verarbeitet der betr. Betrieb bedeutende Mengen von Abfallfetten, deren Glyceringehalt hinter dem Durchschnitt vollwertiger Fette zurückbleibt. Die dem Betrieb zugrunde liegenden Betriebsverhältnisse sind daher nicht als besonders günstig zu betrachten.

Gespalten wurde vom 1. Januar bis 30. Juni 1908 in einer Anlage, bestehend aus einem Spaltbottich von etwa 2500 kg jedesmaliger Leistung, einem Vorreinigungsbehälter und einem Glycerinwasserkessel und Neutralisiergefäße im damaligen Anlagewerte von etwa 1200 M (die heutigen Anlagekosten, Verzinsung, Abschreibung usw. sind etwa dreifach so hoch), insgesamt 150730 kg Öle und Fette. Von den 58 Spaltungen waren 34 von Leinöl, 10 von Palmkernöl, 6 von Cottonöl, 7 von Talg und Fetten meist abfälliger Natur, 1 von Tran.

Die Gesamtausbeute an Rohglycerin im Glycerinwasser betrug 14,689 kg gleich etwa 9,73%. Der Erlös für die direkt verkauften 81900 kg Glycerinwasser betrug 8900,40 M und verteilt sich also auf 100 kg gespaltenes Neutralöl oder Fett mit 5,90 M.

Aufzuwenden waren für die Ausübung des Verfahrens folgende Unkosten (vgl. S. 101):

Abschreibung und Verzinsung der Anlage beanspruchten im Halbjahr $7^1/_2$% vom Anlagekapital = 90 M, also 0,06 M für 100 kg neutralen Rohstoff.

Als Arbeitslohn für die Spaltung sind die Kosten von $^1/_4$ Arbeitskraft mit 100 M vollständig ausreichend. Anstatt wie sonst das Neutralöl in die Siedekessel zu fördern, wird es jetzt in den Waschbehälter gebracht und fließt von dort ohne Förderung weiter, so daß gegen den früheren Betrieb ohne Spaltung besondere Kosten nicht entstehen. Dagegen sind für die Aufrechterhaltung des Betriebes während der Nacht Überstunden des Kesselwärters erforderlich gewesen, die sich auf 149,60 M stellen, so daß der für die Spaltung aufgewandte Gesamtarbeitslohn von 249,60 M sich auf 100 kg der gespaltenen Gesamtmenge mit 0,17 M verteilt.

Der Wert der verbrauchten Chemikalien, wie Bariumcarbonat zum Neutralisieren, Schwefelsäure zum Waschen usw. war 186,13 M insgesamt, also 0,12 M für 100 kg Rohstoff.

Der Kohlenverbrauch wurde bei wiederholter Feststellung mit 0,32 M für 100 kg Öl oder Fett ermittelt.

Der Verbrauch an Twitchellreaktiv war 768,85 kg (= 0,51%)

zum Preise von 1,54 M frei Fabrik	1184,05 M
Ab Wert der daraus wiedergewonnenen Fettsäure 70% = 538 kg zu 0,40 M . .	215,20 „
also netto	968,85 M

für die verarbeiteten 150730 kg oder 0,64 M für 100 kg gespaltenen Rohstoff.

Die gesamten Unkosten für die Ausübung des Verfahrens setzen sich also wie folgt zusammen:

Abschreibung und Verzinsung	0,06 M
Arbeitslohn und Überstunden	0,17 „
Schwefelsäure usw.	0,12 „
Kohlenverbrauch	0,32 „
Twitchellreaktiv	0,64 „
	1,31 M

Dieser Betrag, von dem oben nachgewiesenen Brutto-Spaltnutzen von 5,90 M abgesetzt, ergab also für gespaltene 100 kg Rohstoff im Durchschnitt einen Netto-Spaltnutzen von 4,59 M; auf die gesamte im Halbjahr gespaltene Menge ausgerechnet 6918,50 M [1]).

Das nachstehende, von der Firma Sudfeldt & Co. gegebene Schema soll die Aufmachung einer Kalkulation durch Einsetzung der jeweils geltenden Preise erleichtern.

Die Spaltungskosten setzen sich zusammen aus folgenden Faktoren:

a) Abschreibung der Anlage z. B. 10%, Verzinsung der Anlage z. B. 6%. Nach der jährlich gespaltenen Fettmenge ist der auf 100 kg gespaltenes Fett entfallende Betrag zu ermitteln.

b) Zusätze zur Spaltung, beispielsweise $^1/_2$% Kontaktspalter, beispielsweise $^1/_2$% 60proz. Schwefelsäure.

---

1) Eine sehr detaillierte Rentabilitätsberechnung mit Geltung für die ersten Monate des Jahres 1922 befindet sich Ztsch. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1922, **42**, 121.

c) Dampfverbrauch, festgestellt durch Vermehrung des Glycerinwassers, bei der ersten Operation etwa 25 kg, bei der zweiten etwa 15 kg (wenn mit $^1/_2$% Kontakt in etwa 30 Stunden gespalten wird) und 35 kg für Entweichen, zusammen 75 kg, bei eingermaßen sparsam arbeitenden Kesselanlagen entsprechend etwa 10 kg guter Kohle. Alles auf 100 kg zu verarbeitendes Fett oder Öl zu rechnen.

d) Arbeitslohn, beispielsweise 2 Stunden für die Vorreinigung, 5 Stunden für die Spaltung, zu berechnen auf 100 kg verarbeitetes Öl oder Fett.

e) Chemikalien für Vorreinigung, beispielsweise 1% Schwefelsäure 60°, für Neutralisieren der Fettsäure am Schluß der Spaltung, beispielsweise 60 g Bariumcarbonat für 100 kg Fett oder Öl. Liegen genaue Ziffern über die Durchschnittsausbeute an Rohglycerin vor, so kann man den Ertrag von 100 kg Fett oder Öl genau berechnen. Für vorläufige Kalkulation genügt die Annahme, daß 100 kg guter Fette oder Öle durchschnittlich 10, 11% und mehr Rohglycerin ergeben, je nachdem, ob viel Palmkernöl oder Cocosöl verarbeitet wurde oder nicht. Die Spaltungskosten auf 100 kg Rohglycerin sind dann leicht zu ermitteln.

Die Kosten für Eindampfung bestehen aus:

1. Vorbehandlung der Glycerinwässer vor dem Eindampfen, beispielsweise:

Bariumcarbonat	ca. 250 kg	auf	1000 kg	Glycerinwasser
Aluminiumsulfat	„ 15 „	„	1000 „	Glycerinwasser
Barythydrat	„ 25 „	„	1000 „	Glycerinwasser
Ammonsulfat	„ 25 „	„	1000 „	Glycerinwasser

2. Abschreibung der Anlage beispielsweise 10%.
Verzinsung der Anlage beispielsweise 6%.
Zu ermitteln für 100 kg fertiges oder fertigzustellendes Rohglycerin.

3. Dampfverbrauch, betriebsmäßig festgestellt auf etwa 100 kg Dampf für 100 kg glycerinhaltige Flüssigkeit, also etwa 15 kg guter Kohle für 15 kg Rein- oder 16$^1/_2$ kg Rohglycerin, gleich 0,9 kg Kohle für 1 kg Rohglycerin. Eingeschlossen ist dabei der Dampf für die Vorreinigung. Wo Abdampf zur Verfügung steht, ändern sich diese Zahlen entsprechend.

4. Arbeitslohn, je nach Größe der Einrichtung und Lage der Verhältnisse auf 100 kg Rohglycerin zu berechnen.

Für Beaufsichtigung durch den Betriebsleiter und chemische Kontrolle dürfte in großen Betrieben etwas einzusetzen sein, in kleineren kann das erfahrungsgemäß nebenbei von eingearbeiteten Angestellten gemacht werden.

Verluste an Material bei der Spaltung kommen nicht in Frage, 95 kg Fettsäure aus 100 kg Neutralfett geben die gleiche Menge Seife wie das Neutralfett selbst.

Bei der Eindampfung ist in gut arbeitenden Vakuumanlagen ein Durchschnittsverlust von etwa 2% betriebsmäßig ermittelt worden.

IV. Das fermentative Fettspaltungsverfahren.

Von W. Landsberger und Emil Hoyer.

a) Theoretisches über enzymatische Fettspaltung[1]).

Die enzymatische Fettspaltung, oder wie sie in der Literatur meistens genannt wird, die fermentative Fettspaltung, ist vor nunmehr etwa 25 Jahren bekannt und in die Technik eingeführt worden. Den ersten Anstoß hierzu gab eine ausführliche Arbeit von Connstein, Hoyer und Wartenberg[2]), vor deren Erscheinen an eine technische Anwendung der bis zu diesem Zeitpunkt gewonnenen wissenschaftlichen Forschungsergebnisse nicht zu denken war. Demzufolge wird es der allgemeinen Inhaltseinteilung dieses Werkes entsprechen, wenn in der geschichtlichen Übersicht alle mit der technischen Verwertung des fermentativen Fettspaltungsverfahrens nicht in direktem Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Arbeiten nur kurz erwähnt werden.

1) Vgl. auch Bd. I dieses Handbuches S. 235. — 2) Berl. Ber. 1902, **35**, 3988.

Das gesamte Gebiet der enzymatischen Fettspaltung ist je nach seinem Vorkommen im Pflanzen- und Tierreiche in zwei getrennten Abschnitten zu behandeln, von denen die enzymatische Fettspaltung im Tierreiche für die Technik (vorläufig wenigstens) kaum in Betracht kommt[1]) und demnach an dieser Stelle außer acht gelassen werden darf, um so mehr, da eine ausführliche und erschöpfende Zusammenstellung der bisher erschienenen Literatur des Gesamtgebietes der enzymatischen Fettspaltung in dem grundlegenden Handbuch über Fermente von Oppenheimer[2]) von Interessenten nachzulesen ist.

Die enzymatische Fettspaltung im Pflanzenreiche suchte man logischerweise zuerst dort zu ergründen, wo der Lebensprozeß der Pflanzen eine Umwandlung der von der Pflanze aufgespeicherten Fettreservestoffe in leichter assimilierbare bzw. vom Pflanzenorganismus verwertbare Fettbestandteile verlangt, das ist im keimenden Pflanzensamen. So beziehen sich denn auch die meisten älteren Forschungsberichte[3]) auf Beobachtungen von Fettspaltung und Fettresorption im keimenden Pflanzensamen. Die meisten Forscher nehmen ganz folgerichtig eine hydrolytische Aufspaltung des Fettmoleküls in Fettsäure und Glycerin durch Fermentwirkung an und weisen diese Spaltungsprodukte auch nach. Auch im ruhenden Pflanzensamen wurden fettspaltende Enzyme bereits früher nachgewiesen, aber die feststellbare Fettspaltung war nur gering zu nennen, denn es gelang z. B. Siegmund[3]) beim Zerreiben von ölhaltigem Samen des Hanfes, Mohnes, Leines u. a. mit Chloroformwasser innerhalb von 24 Stunden eine Fettsäurebildung von nur etwa 10% des im Pflanzensamen enthaltenen Öles nachzuweisen. Bei der Nachprüfung dieser Ergebnisse, insbesondere beim Ricinussamen, kamen Connstein, Hoyer und Wartenberg (l. c.) zu einer Bestätigung dieser Angaben, als sie Ricinussamen mit 1 proz. Chloralhydtratlösung sorgfältig verrieben und 24 Stunden sich selbst überließen[4]). Erst nach mehrtägigem Stehen ist „ein plötzliches sprung-

1) Erwähnt sei hier nur eine bemerkenswerte Untersuchung von Emil Baur, „Über Fettspaltung mit Pankreas". Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 22, 97. Baur hält die Acidität des Verseifungsgemisches durch kontinuierliche Neutralisation der gebildeten Fettsäuren mit Soda auf einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-8} bis 10^{-10} Mole pro Liter. Auf diese Weise erhält er bei Zusatz von 5% Pankreasbrei innerhalb 5 Stunden Spaltungseffekte von 60 bis 80%. Cocosöl ist am leichtesten spaltbar und in einem Tage quantitativ hydrolysiert, Talg erst in 4 Tagen. Baur stellt auch Berechnungen über die technische Durchführbarkeit seines Verfahrens an, welche dasselbe unter gewissen Umständen als möglicherweise durchführbar erscheinen lassen. — 2) Oppenheimer-Kuhn, Die Fermente und ihre Wirkungen, Abschnitt über Lipasen, 5. Aufl. S. 484 (Leipzig 1925). Ferner ist in der „Technologie der Fermente" von Oppenheimer (Leipzig 1928) von Emil Hoyer eine ausführliche Monographie des fermentativen Fettspaltungsverfahrens unter dem Titel „Die Fermente in der Fettindustrie" erschienen, wo Einzelheiten nachzulesen sind. — 3) Sachs, Über das Auftreten von Stärke bei der Keimung ölhaltiger Samen. Botan. Ztg. 1859, 177; Fleury, Recherches chimiques sur la germination, Ann. d. chim. phys. 1865, 4 [4], 38; Müntz, Sur la germination des graines oléagineuses, Arch. de chim. et phys. 1871, 22, 472; Pelouze, Sur la saponification des huiles sous l'influence des matières, qui les accompagnent dans les graines, Arch. de chim. et phys. 1855, 45 [3], 319; J. R. Green, On the Germination of the Seed of Castor Oil Plant, Ann. of Botan 1890, 4; J. R. Green und H. Jackson, Further Observations on the Germination of Seeds of the Castor Oil Plant (Ricinus communis). Proc. royal Soc. London 1905, 77; Siegmund, Über fettspaltende Enzyme im Pflanzenreich, Monatsh. f. Chemie 1890, 11, 272; und Sitzungsberichte d. k. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Math.-naturw. Kl. B, C, Abt. I, 16. VIII. 1891; Dunlap und Seymour, The hydrolytic enzyme Lipase (Untersuchungen über Lipolyse in keimenden Samen von Arachis, Linum und Croton), J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 935. — 4) Außer beim Ricinussamen sind lipolytische Wirkungen noch bei einer Reihe anderer Samen festgestellt worden. So fand z. B. Lumia eine Lipase im Kürbissamen und in der Cocosnuß, Staz. sperim. agr. ital. 31, 297; Mastbaum in der Colanuß, Chem. Centralbl. 1907, I, 978; s. a. Scurti und Parozzani, Fettspaltung durch

weises Ansteigen der Säuremenge" zu beobachten. Folgender Versuch veranschaulicht diesen bemerkenswerten Vorgang sehr deutlich:

5 g Ricinussamen geschält und 10 ccm einer 1 proz. Chloralhydratlösung werden innig verrieben und bei 35° sich selbst überlassen. Bei sofortiger Titration bzw. nach 1, 2, 3, 4 Tagen werden 3% bzw. 5, 58, 85, 95% gebildeter Ricinusölsäure gefunden.

Als Ursache für das Auftreten des „Sprungs" wird die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer geringfügigen Menge einer wasserlöslichen Säure festgestellt. Man kann nun die fettspaltende Energie im ruhenden Ricinussamen sofort auslösen, wenn man dem Ansatz eine bestimmte kleine Säuremenge von Anfang an zusetzt. Je nach Säureart ist diese Säuremenge verschieden, was Hoyer[1]) in folgender Versuchsreihe nachweist:

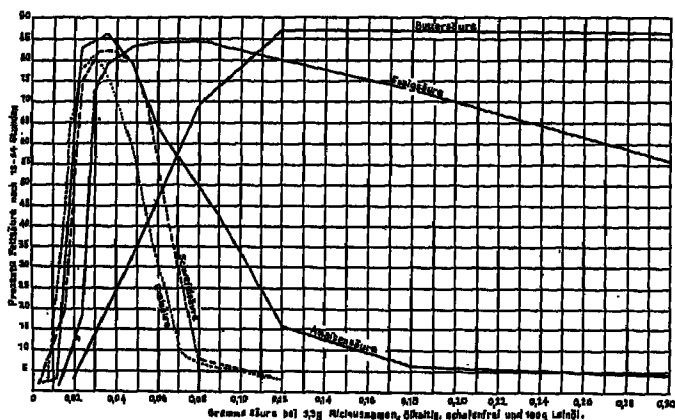



Fig. 21.

Je 3,3 g geschälten Ricinussamen (entsprechend 5 g ungeschälter Saat) wurden mit je 30 ccm Wasser, enthaltend verschiedene Mengen von Schwefel-, Oxal-, Ameisen-, Essig- und Buttersäure zusammengerührt und sich selbst überlassen. Nach je 24 Stunden wurde die Spaltung der Ansätze unterbrochen und die jeweilige Fettsäurebildung durch Titration festgestellt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in Fig. 21 graphisch dargestellt, und Hoyer zieht aus ihr folgende Schlüsse:

1. Für eine bestimmte Samen- bzw. Fermentmenge ist eine bestimmte absolute Menge Säure zur Erzielung eines optimalen Spaltungseffektes notwendig.

2. Alle oben geprüften Säuren (Schwefel-, Oxal-, Ameisen-, Essig- und Buttersäure) sind in annähernd gleicher Weise zur Auslösung der Enzymwirkung befähigt.

3. Die Grenzen, innerhalb welcher die absolute Säuremenge schwanken darf, sind für die einzelnen Säuren verschieden und scheinen von der Dissoziationsfähig-

---

Crotonsamen, Gazz. chim. ital. 1907, **37**, 476; schließlich eine sehr sorgfältige Untersuchung von S. Fokin an zahlreichen Samenarten, von denen jedoch nur Linaria vulgaris und Chelidonium bemerkenswerte lipolytische Wirksamkeit besaßen, Chem. Rev. 1904, **11**, 30, 48, 69, 91, 118, 139, 167, 193, 224, 244; Bournot, Über die Lipase im Chelidoniumsamen, Biochem. Ztschr. 1913, **52**, 172; **65**, 140. — 1) E. Hoyer, Über fermentative Fettspaltung, Berl. Ber. 1904, **37**, 1441.

keit der Säuren abzuhängen. Stark dissoziierte Säuren verlangen genau einzuhaltende Mengenverhältnisse, schwächer dissoziierte Säuren gestatten größere Schwankungen.

4. Der Umstand, daß zur Erzielung des Spaltungsoptimums bei gleicher Säuremenge eine bestimmte Mindestmenge einer Säure notwendig ist, läßt vermuten, daß während der Spaltung (oder zum Zwecke der Auslösung der Fettspaltung) die Säure mit dem Samen (oder mit dem Enzym) in chemische Wechselwirkung tritt.

In einer späteren Mitteilung weist Hoyer[1]) nach, daß sich beim Zerreiben von Ricinussamen mit Chloralhydratwasser bei längerem Stehen neben Kohlensäure und kleinen Mengen Essigsäure (Ameisensäure) insbesondere Milchsäure, und zwar gleichfalls durch Enzymwirkung, bildet. Diese Milchsäure, oder richtiger dieses Gemisch von organischen Säuren ist es, welches in dem oben angeführten Versuche bei längerem Stehen die Lipase des Ricinussamens instand setzt, ihrerseits eine fettspaltende Wirkung auszuüben; und das gleiche Säuregemenge ermöglicht wahrscheinlich auch im keimenden Ricinussamen die Spaltung und eine darauffolgende Assimilation des Ricinusöles als Reservestoff bzw. als Baustein für den wachsenden Samenkeimling. Es ist somit erwiesen, daß zur Auslösung der enzymatischen Fettspaltung mittels Ricinussamen eine gewisse Menge Säure notwendig ist, sei es, daß sie vom Samen selbst erzeugt oder daß sie künstlich dem Fettspaltungsansatz hinzugefügt wird.

Zur weiteren Aufklärung des Grundwesens der enzymatischen Fettspaltung dienen die Forschungsergebnisse Hoyers (l. c.), welche auf die Isolierung bzw. eine Anreicherung des fettspaltenden Agens aus dem Ricinussamen abzielen. Hierbei wurde zunächst versucht, eine Fermentlösung zu erhalten. Jedoch alle bisherigen Bemühungen waren erfolglos; und nach den bisher vorliegenden diesbezüglichen Untersuchungen[2]) bei anderen lipolytischen Fermenten des Tier- und Pflanzenreiches ist es auch sehr wenig wahrscheinlich, daß dies je gelingen wird. In keinem Falle ist bisher die Löslichkeit einer Lipase festgestellt worden. Diese Tatsache ist übrigens sehr verständlich, wenn man berücksichtigt, daß diese Enzyme dazu bestimmt sind, Fette anzugreifen, die ihrerseits weder in Wasser noch in Glycerin löslich sind[3]).

b) Anreicherung des Enzymes.

Weitere Untersuchungen wurden ausgeführt, um das Ferment auf mechanischem Wege aus dem Ricinussamen zu isolieren bzw. anzureichern. Zu diesem Zwecke mußte man sich zunächst einmal darüber klar sein, an welcher Stelle des Samens man das Enzym zu suchen habe:

Der Ricinussamen besteht der Hauptsache nach aus großen Zellen, welche unter dem Schutze der äußeren harten Schale das Fruchtfleisch bilden und mit Aleuronkörnern, Ricinusölkügelchen und Proto- bzw. Cytoplasma erfüllt sind[4]). Die Aleuronkörner und das Ricinusöl sind Reservestoffe, welche die Pflanze für die Keimung ihres Samens fürsorglich aufgespeichert hat. Das Protoplasma ist Sitz aller latenten Energievorräte des ruhenden, aller Lebenstätigkeit des keimenden Samens. Die Reservestoffe sind dazu bestimmt, von „Enzymen, welche in dem

1) E. Hoyer, Über fermentative Fettspaltung, Ztschr. f. physiol. Chem. 1907, 50, 414. — 2) Vgl. Connstein, Über fermentative Fettspaltung, Ergebn. d. Physiol. 1904, 3 [II], 206. — 3) Ebenda. — 4) Vgl. E. Strassburger, Botan. Praktikum, 2. Aufl., 1887, 43 bis 45; und Green, Philos. Transact. 1890, 373.

Protoplasma der Zelle enthalten sind, gespalten und für den Embryo nutzbar gemacht zu werden"[1]. Die Reservestoffe konnten demnach auch in dem vorliegenden Falle nicht Sitz des lipolytischen Ferments sein. Für das Ricinusöl als Reservestoff ist dies schon in der bereits genannten ersten Mitteilung über fermentative Fettspaltung[2] nachgewiesen worden, indem der entölte Ricinussamen noch die volle lipolytische Energie des ölhaltigen Samens besaß. Für die Aleuronkörner hat es zuerst Nicloux[3] bewiesen. Nach diesen Ausführungen war es demnach vorauszusehen, daß das Protoplasma der Ricinussamenzellen das fettspaltende Enzym enthalten würde. Es galt nun, eine Methode zu finden, um auf rein mechanischem Wege das Proto- bzw. Cytoplasma von den übrigen Begleitstoffen des Ricinussamens zu trennen, was Nicloux[4] auf folgende Weise bewerkstelligte:

„Der geschälte Ricinussamen wird gemahlen, durch Zusatz von Ricinus- oder Cottonöl verdünnt und durch verschiedene dichte Siebe filtriert. Hierdurch wird eine rohe Trennung der lipolytisch unwirksamen Zellhäutchen, Zellwandtrümmer, Aleuronkörnern von einem trüben, noch Aleuronkörner und aktive Substanz (Cytoplasma) enthaltenden Öl bewirkt. Die erstgenannten Samenbestandteile bleiben auf den Sieben zurück, während sich die letztgenannten im Filtrat befinden; um in dem Filtrat die Aleuronkörner vom cytoplasmahaltigen Öl zu trennen, unterwirft man obiges Filtrat der Wirkung einer Zentrifuge. Hierbei werden die spezifisch schwereren Aleuronkörner abgeschleudert, während das Cytoplasma als zarte Trübung im Öl verbleibt. Um nun hieraus das Cytoplasma als solches zu gewinnen, zentrifugiert man nochmals unter gleichzeitigem Zusatz eines Öllösungsmittels, und erhält so das Cytoplasma in festem, trockenem Zustande." Das Cytoplasma folgt nach Nicloux im allgemeinen den Gesetzen der Fermentwirkung. Es ist jedoch keine Diastase, kein Ferment in des Wortes allgemeiner Bedeutung, da es in Abwesenheit von Öl durch Wasser zerstört wird; es ist vielmehr wahrscheinlich der Träger einer neuen, mit lipolytischer Energie ausgestatteten Substanz, für welche Nicloux den Namen „Lipaseidin" vorschlägt.

Im kleinen Laboratoriumsmaßstabe liefert das Nicloux sche Verfahren ganz gute Ergebnisse, wenn auch die Trennung der einzelnen Samenbestandteile infolge ihres geringen Unterschiedes im spezifischen Gewicht im Verein mit der nachteilig wirkenden Viscosität des Ölträgers recht schwer quantitativ durchführbar ist. Im großen technischen Maßstabe versagt das Verfahren vollkommen.

Zu ungleich glatteren Trennungen der Samenbestandteile gelangt man nach Hoyer (l. c.) bei Anwendung von Öllösungsmitteln an Stelle der von Nicloux benutzten Öle, deren spezifisches Gewicht so gewählt wird, daß die lipolytisch unwirksamen und spezifisch schwereren Samenbestandteile leicht zu Boden sinken, während die spezifisch leichteren Substanzen (also das Protoplasma) in Schwebe bleiben. So beschaffene Lösungsmittel gewinnt man durch entsprechendes Mischen von Benzin, Petroläther, Benzol, Äther usw. einerseits, mit Chloroform, Tetra-

1) Vgl. Oppenheimer, Die Fermente, 2. Aufl. 1903, 72; und Green, l. c. — 2) Vgl. Berl. Ber. 1902, **35**, 3994. — 3) Alle seine bisherigen Arbeiten über dieses Gebiet sowie diejenigen seiner Mitarbeiter faßte Nicloux in einer ausführlichen Monographie zusammen: Contribution à l'étude de la Saponification des corps gras par M. Maurice Nicloux, Paris 1906; vgl. Ref. Chem.-Ztg. 1906, **94**, 1175; ferner auch Nicloux, Compt. rend. (Paris) 1903, **138**, 1112, 1175, 1288, 1352; 1904, **139**, 143; Nicloux, Soc. Biol. 1902, **54**, 840; **56**, 701; 1904, **57**, 84, 175; Urbain-Saugon, Compt. rend. (Paris) 1904, **138**, 1291; Urbain, ebenda 1904, **139**, 605; Urbain-Perruchon-Lançon, ebenda 1904, **139**, 641; Urbain-Saugon-Feige, Bull. soc. chim. 1904, **31**, 1194. — 4) Franz. Pat. 335902 vom 14. X. 1903; Franz. Pat. 349213, D.R.P. 191113 vom 25. VI. 1905; vgl. auch Nicloux, Monographie.

chlorkohlenstoff, Trichloräthylen usw.[1]) andererseits und wählt das Mischungsverhältnis derart, daß das Lösungsmittelgemisch ein spezifisches Gewicht von 1,2 bis 1,4 hat. Unter solchen Bedingungen vollzieht sich die gewünschte Trennung der lipolytisch unwirksamen und wirksamen Samenbestandteile sehr einfach und glatt. Man hat aus der gewonnenen Aufschwemmung das Lösungsmittel mittels indirektem Dampf nur abzudestillieren, um zu einem das ganze Protoplasma und damit die ganze lipolytisch wirksame Substanz enthaltenden trüben Ricinusöl

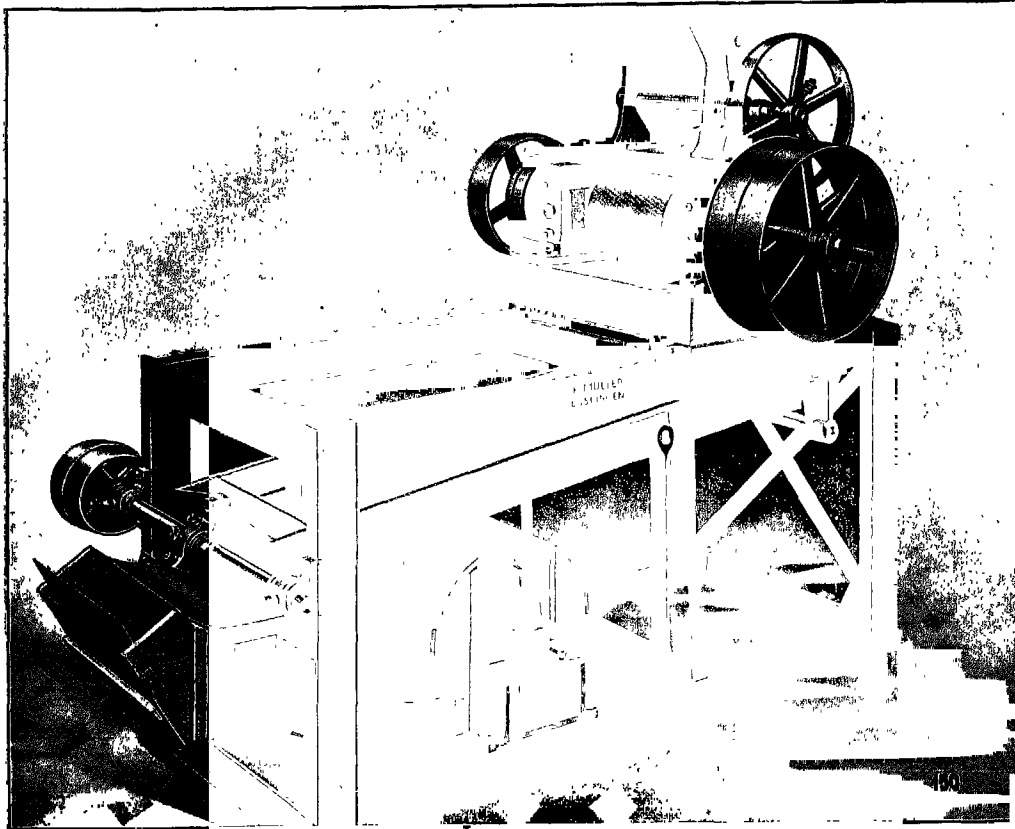



Fig. 22. Ricinusentschälmaschine (Fritz Müller, Eßlingen a. N., Württ.).

zu gelangen. Bemerkenswert ist bei dieser Methode die Hitzebeständigkeit der sonst so hitzeempfindlichen Lipase, was lediglich durch die Abwesenheit von Wasser zu erklären ist. In dieser Form ist diese Methode jedoch noch unrationell, weil die Verwendung von Öllösungsmitteln und die Unmöglichkeit der Verwendung von direktem Dampf zu deren Wiedergewinnung große Verluste an Lösungsmitteln bedingt.

Zu einer definitiven und in ihrer Weiterentwicklung technisch durchführbaren Lösung der gestellten Aufgabe, das lipolytische Enzym aus dem Ricinussamen in angereicherter Form zu gewinnen, gelangte Hoyer schließlich auf Grund von

1) Z. B. 1 Vol. Petroläther auf 2 Vol. Chloroform.

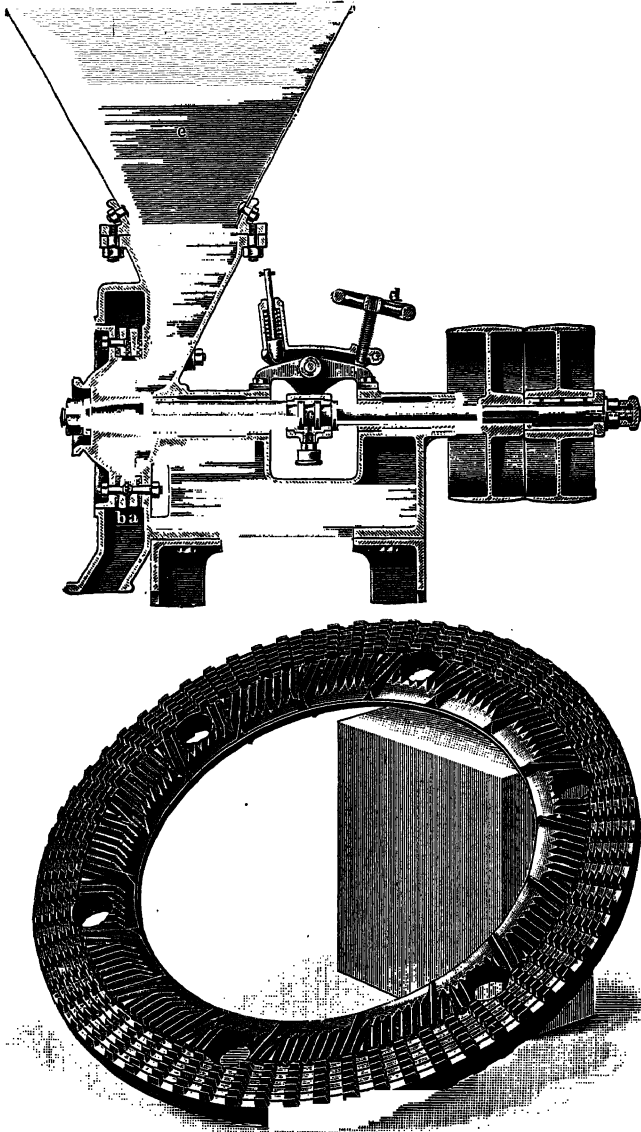



Fig. 23. Schnitt durch eine Exzelsiormühle und Abbildung einer Mahlscheibe derselben (Fried. Krupp, Grusonwerk, Magdeburg). In Fällen, wo sich das Mahlgut schwer zuführen läßt oder dessen Aufgabe möglichst gleichmäßig und mit Rücksicht auf den Kraftverbrauch regulierbar sein muß, werden die Mühlen für Riemenbetrieb mit einer Schüttelaufgabe versehen, mit Antrieb unmittelbar durch die Mahlscheibenwelle.
a = feste Mahlscheibe, *b* = lose Mahlscheibe, *c* = Mahlscheibenwelle, *d* = Handrad, *e* = Aufgabetrichter, *f* = Einlaufschieber.

folgender Erkenntnis: Das gesuchte Enzym ist zwar wasserunlöslich, aber nicht wasserempfindlich, sobald es gleichzeitig von Öl umgeben ist; d. h. mit anderen Worten, fermenthaltige Emulsionen sind haltbar und damit auch technisch dar-

stellbar. Auf etwas mühsame Weise lassen sie sich durch Pressen eines wasserhaltigen Ricinussamens oder einer Ricinussamen-Wasseremulsion gewinnen[1]).

Zu einer technisch möglichen Gewinnung einer Anreicherung des fettspaltenden Enzyms führt jedoch erst der folgende, von Hoyer[2]) beschrittene Weg: Der auf

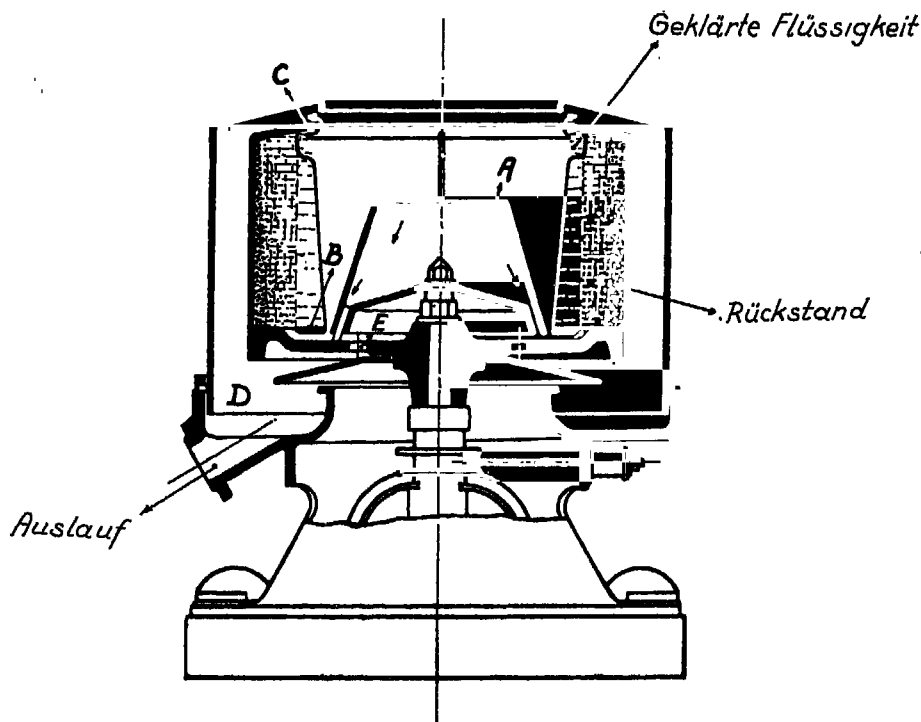



Fig. 24. Überlaufzentrifuge (Gebr. Heine, Viersen).

Die ungeklärte Flüssigkeit gelangt durch den Verteilerkonus *A* unter dem Grundring *B* in die rotierende Trommel, berührt also die schon geklärte Flüssigkeit nicht. Die spezifisch leichte, geklärte Flüssigkeit tritt über den Trommelrand *C* in die Gehäusemulde *D* und fließt durch den Auslauf ab. Das Schleudergut wird der Trommel so lange zugeführt, bis sich die Trommel zu etwa ¾ mit Rückstand gefüllt hat. Beim Stillstand der Zentrifuge fließt die noch in der Trommel befindliche Flüssigkeit durch die Bodenlöcher *E* ebenfalls in die Gehäusemulde *D*. Der Rückstand wird von Hand herausgenommen.

einer Entschälmaschine möglichst vollkommen entschälte Ricinussamen wird auf einer Exzelsiormühle mit Wasser möglichst fein vermahlen.

Die gebildete Samenmilch passiert sodann einen Dekantierkasten, in welchem sich alle gröberen Samenteilchen absetzen, um alsdann nochmals in der Mühle

1) Erwähnt sei hier noch eine Methode zur Darstellung eines Lipasepräparates von A. E. Taylor, Univ. California Publ. 1907. Dieser verwendet Ricinussamen, welcher bereits einige Monate alt ist. Die entschälten Bohnen werden zerrieben und dann zuerst mit Alkohol-Äther, dann etwa 8 Tage mit Äther entfettet. Auf diese Weise wird ein Pulver erhalten, welches mit Wasser eine haltbare und lipolytisch sehr wirksame Emulsion liefert. (Der Darstellungsweise entsprechend enthält es mithin die sämtlichen festen Bestandteile des Ricinussamens.) H. Euler, Pflanzenchemie II, 54, Braunschweig 1909. — 2) E. Hoyer, Über fermentative Fettspaltung, Ztschr. f. physiol. Chem. 1907, 50, 429ff.

zerkleinert zu werden. Sodann läuft die Samenmilch durch eine Überlaufzentrifuge von hoher Umdrehungszahl, in welcher alle lipolytisch unwirksamen Samenbestandteile[1]) zurückgehalten werden, während das Enzym als zarte Emulsion (Fermentmilch) die Zentrifuge verläßt. Diese „Fermentmilch" enthält den größten Teil des Ricinusöles aus dem zerkleinerten Ricinussamen, emulgiert mit den wasserunlöslichen Eiweißstoffen des Samenprotoplasmas, darunter dem fettspaltenden Enzym. Das Emulsionswasser hat alle wasserlöslichen Samenbestandteile, darunter auch das säurebildende Enzym, aufgenommen. Diese zentrifugierte Fermentmilch wird nunmehr bei einer Temperatur von etwa 24° der Gärung überlassen. Hierbei setzt sich unter der Wirkung der sich entwickelnden Kohlensäure die fermenthaltige Emulsion als dicke „saure Sahne" (in dem folgenden technischen Abschnitt kurzweg „Ferment" genannt) an der Oberfläche des sauren Unterwassers ab und kann sodann leicht abgetrennt und ihrer technischen Verwendung zugeführt werden. Das Ricinusöl ist während dieser Gärung zum größten Teil in Ricinusölsäure übergegangen, so daß das „Ferment" nunmehr der Hauptsache nach aus Wasser, Ricinusölsäure und einer praktisch nur verschwindenden Menge von lipolytisch wirksamer Eiweißsubstanz besteht.

Die beste Veranschaulichung für obige Ausführungen wird außer den weiter unten folgenden Spaltungsergebnissen eine Untersuchung darüber ergeben, was alles bei der vorstehend geschilderten Verarbeitung des Ricinussamens auf „Ferment" als überflüssiger Ballast entfernt wird:

Die zur Spaltung von einer Tonne Fett im Höchstfalle benötigte Menge Ricinussamen, d. h. 70 kg, enthält etwa:

30% Schalen	21 kg
40% Ricinusöl	28 kg
30% Eiweißstoffe	21 kg
zusammen Ricinussamen	70 kg

Die zu einer Tonne Fett benötigte Fermentmenge, d. h. 75 kg, enthält etwa:

59% Wasser	44,25 kg
38% Ricinusölsäure	28,50 kg
3% Eiweißstoffe	2,25 kg
zusammen Ferment	75 kg

d. h. also nahezu 90% der gesamten Eiweißstoffe des Ricinussamens, insbesondere aber alle im Glycerinwasser (nach vollendeter Fettspaltung) löslichen Samenbestandteile sind bei der Fermentherstellung entfernt worden und kommen somit als unerwünschte Verunreinigung nicht mehr in Betracht. Zur Spaltung von 1 t Fett werden somit an Stelle von 21 kg Eiweißstoffen des Ricinussamens vor dessen Umarbeitung auf angereichertes Ferment, also rund 2% des Fettansatzes, jetzt nur noch 2,25 kg Eiweißstoffe aus dem Ferment, also rund 0,2% vom Fettansatz gerechnet, benötigt.

Es leuchtet nunmehr ohne weiteres ein, daß unter solchen Umständen das fermentative Fettspaltungsverfahren seinem Ideal, d. h. einer Spaltung mittels einer praktisch zu vernachlässigenden Menge fester Substanz, schon recht nahekommt. Der technische Erfolg, wie er sich bei der Verwendung von „Ferment" gegenüber Ricinussamen ergibt, ist so in die Augen springend, daß die Fabriken, soweit sie überhaupt das fermentative Fettspaltungsverfahren zur Spaltung ihrer

1) Diese lipolytisch nunmehr unwirksamen Zentrifugenrückstände werden in einem Muldentrockner getrocknet und sind in diesem Zustand haltbar sowie als noch öl-tiges Pflanzeneiweiß für Düngerherstellung verwertbar bzw. verkäuflich.

Neutralfette gewählt haben, ausschließlich mit „Ferment" und nicht mit Ricinussamen arbeiten[1]).

Der wissenschaftliche Abschnitt über Anreicherung und Eigenschaften der Ricinuslipase hat durch eine Arbeit von Willstätter und Waldschmidt-Leitz unlängst[2]) eine bemerkenswerte Erweiterung erhalten, deren Hauptergebnisse — soweit sie technisch interessieren — nachstehend geschildert werden mögen. Ihre technische Erprobung steht allerdings noch aus.

Bei allen Versuchen der eben genannten Forscher, durch Trocknen oder Entölen der aus „Fermentmilch" durch Zentrifugieren erhältlichen „Fermentsahne" zu einem wirksamen Fermentpulver zu gelangen, wird eine geringe Menge feinen, farblosen Pulvers erhalten, welches sich als lipatisch nahezu ganz unwirksam erwies. Die Ausbeute an Trockensubstanz bewegte sich zwischen 1,3 und 2% vom rohen Samen. Es gelingt jedoch, die Beständigkeit des Enzyms bei der Trocknung der Sahne durch Anwendung von Verdünnungs- und Adsorptionsmitteln beträchtlich zu steigern. So vermischte man beispielsweise die Sahne mit einer reichlichen Menge Kieselgur (33 bis 100%), trocknete die Paste im Exsiccator und entölte sie dann mit organischen Solventien.

Das Verfahren der Sammlung des Enzyms aus Suspensionen mit Hilfe eines Adsorptionsmittels läßt sich mit Erfolg auf die von Nicloux ausgearbeitete und von Hoyer modifizierte Methode zur Anreicherung von Lipase übertragen, die auf der Aufschlämmung des fetthaltigen Samens mit Öl bzw. Öllösungsmitteln und darauffolgender Fraktionierung der Samenbestandteile nach ihrem spezifischen Gewicht beruht; die Lipase findet sich dann in den spezifisch leichtesten Suspensionsschichten angereichert, aus denen sich ihre Isolierung mittels Kieselgur unschwer bewerkstelligen läßt. Auf diese Weise vermeidet man auch einen größeren Verbrauch an Lösungsmitteln, welche der Einführung des Nicloux schen Verfahrens in die Technik hauptsächlich im Wege stand; außerdem kann dabei das zur Aufschlämmung verwandte Öl fast restlos wiedergewonnen werden und von neuem zur Anwendung gelangen. Nach unseren Erfahrungen liefert die ursprüngliche Nicloux sche Methode der Fraktionierung mit Öl bessere und gleichmäßigere Ausbeuten an Enzym, als die Anwendung der von Hoyer empfohlenen Lösungsmittelgemische. Zum Beispiel wurden 40 g geschälten Samens in einer Reibschale mit 75 g Mohnöl innig verrieben, durch ein grobes Sieb filtriert und mit 25 g Mohnöl nachgewaschen; sodann zentrifugierte man die Ölsuspension 30 Minuten lang bei 800 Umdrehungen und goß das noch stark getrübte Öl vom Bodensatze ab. Das in Öl suspendierte Enzym wurde mit 2,14 g Kieselgur aufgenommen, das Adsorbat nach dem Absaugen und Waschen mit Äther getrocknet; es betrug 5,48 g. Spaltung von 2,5 g Olivenöl mit einer 1 g Rohsamen entsprechenden Menge ergab 27,1% in 20 Minuten. Die Ausbeute an aktiver Substanz betrug 66%.

Die zur Überführung der Sahne in wirksame Trockenform angestellten Versuche führten zu einem weiteren Verfahren, dem die direkte Trocknung der Sahne an der Luft ohne Zuhilfenahme von verdünnenden Mitteln zugrunde liegt. Eine Trocknung im Exsiccator würde sich im vorliegenden Falle zu umständlich und zeitraubend gestalten, da die Sahne infolge ihres innigen Emulgierungszustandes einen großen Teil ihres Wassers nur langsam abgibt, und ihre Entwässerung daher eine ständige Rührung und Durchmischung erfordert. Diese erreichen wir, indem

---

1) Das Verfahren war den Vereinigten Chemischen Werken A.-G. in Charlottenburg in allen Kulturstaaten durch Patente geschützt; D.R.P. 145413 vom 22. IV. 1902 und 147757 vom 25. IX. 1902. — 2) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Über Ricinuslipase, Ztschr. f. physiol. Chem. 1924, 134, 161; D.R.P. 316504 und 317503.

wir die Sahne in dünner Schicht einem starken, darüber hinstreichenden, zweckmäßig etwas angewärmten Luftstrom aussetzen, z. B. in einem Trockenapparat nach Faust-Heim. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Sahne im Verlauf einiger Stunden ihr ganzes Emulsionswasser entziehen. Dabei nimmt sie das Aussehen einer mäßig getrübten öligen Flüssigkeit an. Bei diesem Verfahren bleiben die Verluste an enzymatischer Aktivität verhältnismäßig gering; sie schwanken in den untersuchten Beispielen zwischen 0 und 18%. Zur tunlichsten Vermeidung von Enzymverlusten empfiehlt es sich, die Trockenoperation nicht bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz auszudehnen, sondern sie nach einer Gewichtsabnahme von etwa 30% abzubrechen; in diesem Falle ist eine merkbare Aktivitätseinbuße nicht festzustellen.

c) Die betriebsmäßige Ausführung der Spaltung[1].

Spaltkessel.

Als Spaltkessel (Ansatzgefäß) dient am besten ein eiserner, im unteren Teil zweckmäßigerweise konischer Kessel, der annähernd zweimal so hoch als breit ist. Er muß mit Bleiblech ausgekleidet sein. Im oberen Teil des Konus liegt eine Dampfschlange aus Hartblei für indirekten Dampf. Die Heizfläche beträgt je Tonne Fettansatz etwa 1,8 qm bei 3 Atm. Dampfdruck[2]. Im unteren Teil des Konus liegt eine durchlöcherte Bleischlange, die mit einer Luftpumpe zur Druckluftrührung verbunden ist und vorteilhaft mit Dampfanschluß versehen wird. Am unteren Ende sowie etwa in der Höhe des unteren Drittels des Konus befinden sich Hähne aus säurefestem Metall oder Steingut; der untere zum Ablassen des Glycerinwassers und der Mittelschicht, der obere zum Ablassen der Fettsäure. Man kann auch unter Umständen die Schlange für indirekte Dampfheizung ganz umgehen und nur mit direktem Dampf arbeiten; man verdünnt jedoch dabei durch Kondensation sehr beträchtlich das Glycerinwasser. Die hier gewählte Form des Spaltkessels entspricht derjenigen eines Spitzkessels, wie er zur Vorreinigung der Fette verwendet wird.

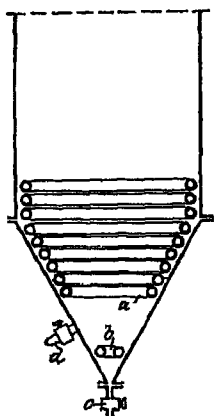



Fig. 25. Schematische Darstellung eines Ansatzkessels für fermentative Fettspaltung.

Ansatztemperatur.

Für flüssige Öle wählt man eine Ansatztemperatur von etwa 23°. Unter 20° verläuft die Spaltung schon merklich langsamer, während bei höherer Temperatur die meisten Öle schon zu dünnflüssig werden, so daß eine unerwünschte vorzeitige Trennung des emulgierten Ansatzes erfolgt. Für alle bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette und Öle empfiehlt es sich, die Ansatztemperatur 1 bis 2° über dem jeweiligen Erstarrungspunkt des zu spaltenden Fettes zu wählen; sie steigt während der Spaltung um 2 bis 3°, da infolge der Spaltarbeit der Enzyme Wärme frei wird. Eine höhere Ansatztemperatur als 42 bis 43° darf überhaupt nicht angewendet werden, da schon bei Temperaturen von 45° und darüber das Ferment in Berührung mit Wasser seine spaltende Eigenschaft verliert. Es ist dies für die Talgspaltung ganz besonders

1) Nach E. Hoyer, Neues aus der Praxis des fermentativen Fettspaltungsverfahrens, Seifenfabrikant 1905, 25, Nr. 27. — 2) Bei höherem Dampfdruck natürlich entsprechend weniger.

zu beachten, da der Erstarrungspunkt des Talges vielfach dieser kritischen Grenztemperatur nahekommt[1]). So läßt sich z. B. ein Hammeltalg vom Erstarrungspunkt 44° — wenigstens nach der bisherigen Erfahrung — allein für sich nicht spalten. Es ist dies an und für sich kein Hindernis, da Talg wohl in den seltensten Fällen allein für sich zu Seife versotten wird. Man wird in solchem Falle durch entsprechende Mischung mit niedrig schmelzenden Fetten oder Ölen den Erstarrungspunkt des betreffenden Talges künstlich herabdrücken. Das zu spaltende Fett muß unter allen Umständen in geschmolzenem Zustande mit dem Ferment in Berührung kommen, sonst versagt die Spaltung; denn das einmal erstarrte Fett (auch das eben erstarrende) wird vom Ferment nicht angegriffen.

Ein Erwärmen des in Spaltung begriffenen Ansatzes ist unstatthaft. Die erforderliche Ansatztemperatur ist vor Zugabe des Fermentes durch Anwärmen des Fettes mit indirektem Dampf oder durch Abkühlen unter Zugabe von kaltem Wasser einzustellen. Ein Versuch, die Ansatztemperatur nach Fermentzugabe nachträglich heraufzusetzen, führt unweigerlich zur Ausschaltung der Fermentwirkung, während das Herabsetzen der Ansatztemperatur durch Kaltwasserzugabe nicht weiter schadet, sondern nur eine unerwünschte Verdünnung des Glycerinwassers herbeiführt. Wenn das Ansatzgefäß nach außen hin sorgsam gegen Wärmeverlust geschützt ist, dann hält sich die einmal vorhandene Ansatztemperatur bis zur Beendigung der Spaltung mehrere Tage hindurch.

Ansatzwasser.

Die Beschaffenheit des Ansatzwassers (ob Brunnen-, Kondens- oder Leitungswasser) ist gleichgültig. Seine Menge muß etwa 30 bis 40% vom Fettansatz betragen. Unter 30% wird man nur bei Fetten mit einem hohen Gehalt an freier Fettsäure (also z. B. bei Benzinknochenfett, Erdnußöl und ähnlichen) gehen. Überschreitet man 40%, so verdünnt man sich unnötigerweise das Glycerinwasser. Als Norm dürften 35% gelten.

Aktivator[2]).

Um die Spaltung des Ansatzes zu erhöhen, setzt man demselben zweckmäßigerweise einen „Aktivator" in Form eines Neutralsalzes, wie z. B. Mangansulfat, zu. Dieses hat sich unter allen untersuchten Neutralsalzen als besonders geeignet erwiesen. Man muß von dem wasserfreien Salz mindestens 0,15% vom Ölansatz, in der Regel 0,2% nehmen; vom krystallisierten Salz dem Krystallwassergehalt entsprechend etwas mehr. Das Salz, wird in wenig heißem Wasser gelöst, dem Ansatz vor der Fermentzugabe zugesetzt.

Fermentmenge.

Die für die Spaltung benötigte Mindestmenge Ferment ist verschieden, je nach der Öl- oder Fettart. Sie scheint der Verseifungszahl direkt, also dem Molekulargewicht der Fettsäure umgekehrt proportional zu sein, d. h. je höher die Verseifungszahl oder je niedriger das Molekulargewicht des Fettes bzw. der Fettsäure ist, um so mehr Ferment ist anzuwenden. Deshalb ist zur Spaltung von Cocosöl und von Palmkernöl eine höhere Fermentmenge erforderlich als z. B. für Cottonöl oder Leinöl. Für Cocosöl nimmt man daher mindestens 8%, für Palmkernöl bis 8%, für Cottonöl 6 bis 7%, für Soyaöl 6%, für Leinöl 4 bis 5% Ferment. Die Talg-

1) Der Erstarrungspunkt der Talgfettsäure darf wohl höher liegen, nicht aber derjenige des Talges selbst. Über Bestimmung des Erstarrungspunktes vgl. die analytischen Lehrbücher der Fettchemie. — 2) Vereinigte Chemische Werke A.-G., Charlottenburg, D.R.P. 188429 vom 26. I. 1905.

spaltung auch in Mischung mit z. B. Palmkernöl oder Cocosöl erfordert 8 bis 10% Ferment, da bei der höheren Ansatztemperatur gegen 40° das Ferment schon an Spaltungsenergie einbüßt.

Fertigstellung des Fettspaltungsansatzes.

Der Ansatz wird in folgender Reihenfolge fertiggestellt: Zunächst bringt man das gut abgesetzte Fett oder Öl[1]) in den Spaltkessel, läßt sodann unter Luftrührung die erforderliche Menge Wasser zulaufen, zu gleicher Zeit damit die Ansatztemperatur einstellend, und zuletzt trägt man Mangansulfat, schließlich das Ferment ein. Man rührt nach eine Weile (etwa $^1/_4$ Stunde) die Masse mittels Preßluft durch, um eine möglichst gleichmäßige Emulsion zu erzielen, und überläßt sodann den Ansatz sich selbst, d. h. der Spaltarbeit der Ricinuslipase. Man hat jetzt nur noch dafür Sorge zu tragen, daß die Emulsion sich nicht trennt, d. h. etwa alle 2 Stunden während 10 Minuten den Ansatz kräftig mit Preßluft durchzurühren, sofern die Konsistenz desselben es noch zuläßt. Die meisten, zunächst flüssigen Fette und Öle werden bei fortschreitender Spaltung dickflüssiger, ja schließlich erstarrt der Ansatz vollständig, wenn ein bestimmter Spaltungsgrad erreicht ist. Das Durchrühren ist daher naturgemäß nur erforderlich, solange der dünnflüssige Zustand des Ansatzes es zuläßt. Die Spaltung vollzieht sich auch in dem erstarrten Ansatz, vorausgesetzt natürlich, daß es die Fettsäuren sind und nicht etwa, wie beispielsweise bei der Talgspaltung, das Neutralfett, welches unter Umständen den Ansatz fest werden läßt. Man kann sich durch Probeziehen und Titration der Fettsäure von dem Fortgang des Spaltprozesses überzeugen bzw. die Spaltarbeit des Fermentes verfolgen. In den ersten Stunden verläuft die Spaltung sehr flott, läßt doch mit der Zeit immer mehr nach, um schließlich ganz zum Stillstand zu kommen. Man hat nun diesen Zeitpunkt, welcher meist mit der verlangten Spalthöhe zusammenfällt, jedoch von der Beschaffenheit des Neutralfettes sowie von der angewendeten Fermentmenge abhängig ist, abzuwarten, ehe man an die Aufarbeitung des Ansatzes geht. Mit den oben angegebenen Fermentmengen erzielt man im allgemeinen in 24 Stunden eine Spaltung von etwa 80%, in 48 Stunden eine solche von etwa 85 bis 90%.

Trennung des Ansatzes.

Zur Trennung des fertig gespaltenen Ansatzes erwärmt man ihn mit indirektem Dampf (notfalls auch mit direktem) unter häufiger Luftrührung bis auf 80 bis °, was in etwa 1 bis 2 Stunden (je nach Größe des Ansatzes, Größe der Heizfläche und der Heizkraft des Dampfes) erfolgen soll. Länger darf die Heizdauer nicht sein, weil sich unter Umständen dann die erforderliche Ausflockung des Fermenteiweißes nicht einstellt und die Emulsion sich nur sehr schwierig trennt. Ein rasches Anwärmen des Ansatzes ist daher eine der Vorbedingungen für eine gute Trennung. Kurz bevor die erforderliche Temperatur erreicht ist, stellt man sich durch Eintragen von 0,2 bis 0,3%[2]) 66° Bé starker Schwefelsäure in 0,1 bis 5% Wasser eine etwas verdünnte Schwefelsäure her und gießt diese unter fortgesetzter Luftrührung in den Ansatz. Nach wenigen Sekunden nimmt man wahr, die bisher lichte Farbe der Emulsion sich mehr und mehr vertieft und Schlieren

1) Sehr alte, ranzige, Zersetzungsprodukte von Fett und Eiweiß enthaltende Fette lassen sich in diesem Zustande fermentativ nur schwierig spalten. Eine gründliche Vorreinigung ist hier Vorbedingung für das Erreichen einer hohen Spaltung. Am ratsamsten ist es, nur gute, frische Fette und Öle der fermentativen Spaltung zuzuführen, zumal die erhältlichen Fettsäuren der Qualität der Ausgangsprodukte durchaus gleichkommen. — 2) Berechnet vom Gewicht des Fett- bzw. Ölansatzes.

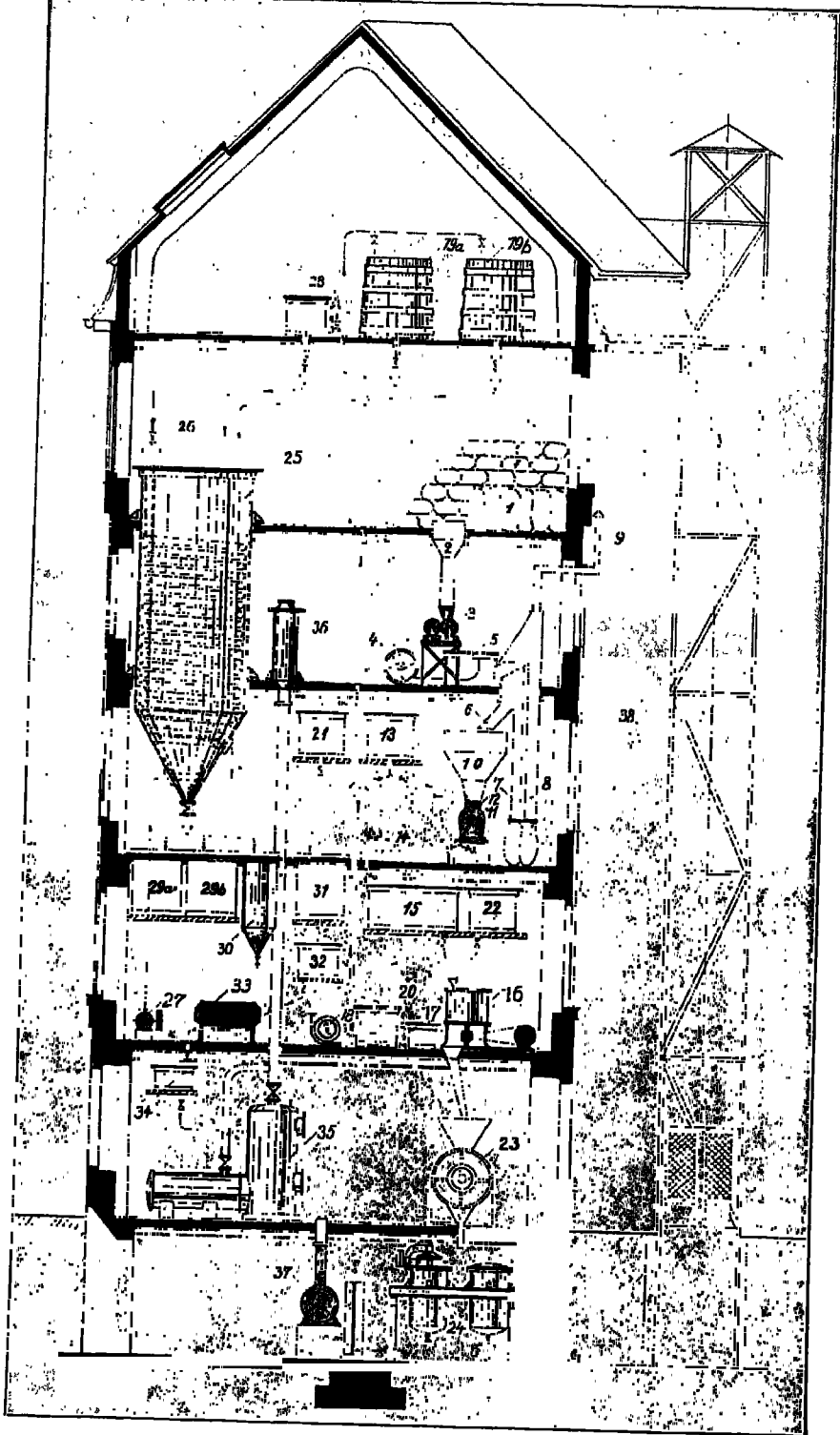
klarer Fettsäure an der Oberfläche sichtbar werden, während das Ferment sich zu großen Flocken zusammenballt. Werden in diesem Zeitpunkt Dampf und Preßluft abgestellt, so sinkt das Glycerinwasser mit dem ausgeflockten Ferment rasch zu Boden, während im oberen Teil des Spaltkessels sich die klare Fettsäure ansammelt. Der sorgsam zugedeckte Ansatz wird nun der Ruhe überlassen, worauf man bereits nach etwa 2 bis 3 Stunden die Hauptmenge des Glycerinwassers abziehen kann. Zur endgültigen Klärung läßt man den Ansatz über Nacht stehen und erreicht dadurch einerseits eine fast völlig klare und wasserfreie Fettsäure, andererseits eine Glycerinwasserausbeute, welche unter normalen Umständen 95% und darüber der theoretischen Ausbeute beträgt. Nachdem durch den unteren Hahn das ganze Glycerinwasser abgezogen worden ist, läßt man durch den oberen Hahn die Fettsäure, zuletzt durch den unteren Hahn die sog. Mittelschicht ab, welche das gesamte ausgeflockte Ferment mit Glycerinwasser und Fettsäure gemischt enthält und meist gesondert aufgearbeitet wird. Nunmehr kann der Spaltkessel nach etwaigem Ausspülen frisch beschickt werden.

Mittelschicht.

Die Mittelschicht ist in ihrer Menge von der angewendeten Fermentmenge in erster Linie abhängig. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung von Spaltungsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Menge der Mittelschicht schwankt und je nach Fettart je $^1/_4$ bis $^1/_2$ der angewandten Fermentmenge beträgt. Je reiner das zur Spaltung benutzte Öl oder Fett gewesen ist, desto geringfügiger fällt auch die Mittelschicht nach der Ansatztrennung aus. Daraus muß gefolgert werden, daß möglichst nur vorgereinigte Fette oder Öle, mindestens aber nur gut abgesetzte Fette zur Spaltung zu verwenden sind. Bei einzelnen Fettarten, wie z. B. bei Erdnußöl, Knochenfett und ähnlichen, ist eine gründliche Vorreinigung unumgänglich notwendig, da man sonst nach der Trennung des fertig gespaltenen Ansatzes mit übergroßen Mittelschichten rechnen müßte, welche durch die Schleimstoffe der unreinen Neutralfette verursacht werden. Daß nach erfolgter Vorreinigung das betreffende Fett oder Öl vor der Spaltung sorgfältig von den Reinigungsmitteln, wie z. B. Schwefelsäure oder Lauge, befreit sein muß, darf als selbstverständlich vorausgesetzt werden.

Die gewonnene Mittelschicht läßt man zunächst in einem Barrel oder Faß, welches oben offen ist und am Boden einen Ablaßhahn sowie eine Bleischlange für Beheizung mit indirektem Dampf besitzt, unter vorsichtigem, zeitweisem Umrühren einen oder mehrere Tage stehen, wodurch man erreicht, daß sich am Boden noch eine weitere Menge Glycerinwasser, an der Oberfläche noch Fettsäure ansammelt, welche man noch gesondert für sich abziehen kann. Schließlich wäscht man die Mittelschicht ein oder mehrere Male mit etwa der gleichen Menge heißen Wassers durch und kann nun nach Entfernung des Waschwassers, welches noch Glycerin enthält, die Mittelschicht für sich verseifen, den unreinen Seifenleim durch Aussalzen reinigen. Im laufenden Betriebe sammelt man die Mittelschichten je nach Fettart in größeren Mengen an und verarbeitet sie dann in größeren Suden, wodurch Arbeit und somit Unkosten gespart werden. Die Mittelschichtseife ist nach der vorgenommenen Reinigung durchaus vollwertig und kann auf die übrigen Betriebssude nach Bedarf verteilt werden.

Glycerinwasser.

Aus dem Vorausgegangenen ergibt sich, daß das nach Trennung eines Ansatzes erhältliche Glycerinwasser neben seinen Hauptbestandteilen Glycerin (12 bis 25%)

. 26. Entwurf für eine Fettspaltung mit Ferment ...

und Wasser noch gewisse Mengen Mangansulfat und Schwefelsäure sowie Spuren wasserlöslicher Fettsäuren und Eiweißstoffe enthält. Die Hauptmengen dieser Bestandteile werden durch eine Fällung mit Kalkmilch bei Siedehitze entfernt. Nunmehr kann nach erfolgter Filtration durch eine Filterpresse und Neutralisation des im Wasser gelösten Ätzkalkes mit Schwefelsäure zur Konzentration des Glycerinwassers geschritten werden. Man erhält in solchem Falle ein mit Gips gesättigtes Rohglycerin, welches oft schon in diesem Zustand den Ansprüchen einer marktgängigen Handelsware entspricht, manchmal jedoch einen zu hohen Aschengehalt aufweist. Will man dies unter allen Umständen vermeiden, so reinigt man das mit Kalkmilch gefällte und filtrierte Glycerinwasser noch weiter, indem man mit Hilfe von Barythydrat die Schwefelsäure, mit Oxalsäure den Kalkrest des im Glycerinwasser gelösten Gipses zur Ausfällung bringt. Das nunmehr filtrierte und vollständig gereinigte Glycerinwasser kann nun im Vakuum in den wohlbekannten, in der Glycerinindustrie überall benutzten Ein- oder Mehrkörper-Eindampfapparaten auf Rohglycerin verarbeitet werden und ergibt dann eine Handelsware mit einem Aschegehalt unter 0,5%, während der Gehalt an organischer Substanz 0,5 bis 1,2% beträgt[1]). Das Rohglycerin aus dem fermentativen Fettspaltungsverfahren läßt sich wie alle sonstigen sog. „Saponifikationsglycerine" gut destillieren und liefert ein blondes Destillat, das sich ohne weiteres auf Dynamitglycerin verarbeiten läßt.

Nachdem im Vorangegangenen die betriebsmäßige Arbeitsweise einer technischen Fettspaltungsanlage geschildert wurde, zeigt die nachfolgende Abbildung eine vollständige fermentative Fettspaltungsanlage nebst zugehöriger Fermentfabrik, Glycerinreinigung und Konzentration.

Beschreibung zum Entwurf für eine Fettspaltung mit Ferment, Fig. 26[2]).

1. Ricinussamenlager
2. Fülltrichter
3. Quetschwalzen
4. Ventilator
5. Schüttelsieb
6. Hose für entschälten Samen
7. Hose für entschälten Samen und Schalen
8. Hose für die Schalen
9. Entlüftung

(1.–9.: der Entschälmaschine.)

10. Trichter zur Exzelsiormühle.
11. Excelsiormühle.
12. Schüttelvorrichtung an der Exzelsiormühle.
13. Behälter für warmes Wasser.
14. Schlämmkästen.
15. Behälter für die gemahlene Samenmilch.
16. Zentrifuge.
17. Kleiner Behälter für die Fermentmilch.
18. Pumpe.

19a., 19b. Gärbottiche.

20. Behälter zum Anrühren des Zentrifugenrückstandes.
21. Behälter zum nochmaligen Durchlassen des Zentrifugenrückstandes durch die Exzelsiormühle.

1) Vgl. auch „Verfahren zur Reinigung von Rohglycerin", Vereinigte Chemische Werke A.-G., Altenburg und Menz, D.R.P. 403077 vom 6. VII. 1922, bei dessen Anwendung eine noch weitergehende Vorreinigung des fermentativen Rohglycerins erreicht wird. — 2) Die Figur ist nebst Beschreibung mit Erlaubnis des Herausgebers und Verlages der „Technologie der Fermente" von Oppenheimer (Leipzig 1928), und zwar dem Aufsatz „Die Fermente in der Fettindustrie" von Emil Hoyer entnommen.

22. Behälter für den zweimal gemahlenen Rückstand.
23. Kontinuierlich arbeitender Trockenapparat zum Trocknen der Zentrifugenrückstände.
24. Extraktionsapparat für die Rückstände.
25. Verbleites konisches Spaltgefäß.
26. Dampfeintritt zum Spaltgefäß.
27. Luftpumpe.
28. Verbleiter Behälter für Schwefelsäure.
29a.} 29b.} Verbleite Fettsäurebehälter.
30. Verbleiter konischer Behälter für die Mittelschicht.
31. Verbleiter Behälter für das dünne Glycerinwasser.
32. Behälter zum Neutralisieren des Glycerinwassers.
33. Filterpresse.
34. Behälter für das filtrierte und neutralisierte Glycerinwasser.
35. Vakuum-Eindampfapparat.
36. Kondensator zum Vakuum-Eindampfapparat.
37. Vakuumpumpe zum Vakuum-Eindampfapparat.
38. Fahrstuhl.

Der Entwurf für eine Fettspaltung mit Ferment stellt das Schema einer wohldurchdachten und in vieljährigem Betriebe gut bewährten Anlage dar. Um dieselbe dem Verständnis näherzubringen, sei nachfolgend an Hand der Zahlen nochmals kurz die Beschreibung des Arbeitsganges wiederholt:

Der in Säcken bezogene Ricinussamen wird mit Hilfe des Fahrstuhls (38) in das vierte Stockwerk zum Ricinussamenlager (1) befördert. Hier wird er aus den Säcken in den Fülltrichter (2) der Entschälmaschine entleert, von den Quetschwalzen (3) derselben geknackt, von dem Schüttelsiebe (5) gelockert, dem vom Ventilator (4) erzeugten Luftstrom ausgesetzt, welcher die Sichtung der Kerne von den Schalen bewirkt. Durch die Hose (6) gelangen die schalenfreien Kerne zum Trichter (10) der Excelsiormühle, während die Hose (7) für das Gemisch von Kernen und Schalen bestimmt ist, welche in geringfügiger Menge abfallen und nochmals der Windsichtung ausgesetzt werden müssen. Durch die Hose (8) werden die kernfreien Schalen aufgefangen, während durch die Entlüftung (9) die mit Staub beladene überschüssige Luft hinausbefördert wird. Die entschälten Ricinussamenkerne werden von der Schüttelvorrichtung (12) an die Excelsiormühle unter Wasserzugabe aus dem Behälter für warmes Wasser (13) in die Excelsiormühle (11) selbst geleitet. Die erzeugte Samenmilch fließt durch den Schlämmkasten (14) in den Behälter für gemahlene Samenmilch (15), aus welchem sie der Zentrifuge (16) zugeführt wird. Die von unwirksamen Samenteilchen annähernd befreite Fermentmilch fließt aus der Zentrifuge in den kleinen Behälter für Fermentmilch (17) und wird von der Pumpe (18) in die im obersten Stockwerk stehenden Gärbottiche (19a und 19b) gedrückt. Der Zentrifugenrückstand wird in einem neben der Zentrifuge stehenden Behälter (20) mit warmem Wasser aus Behälter (13), womit der Schlämmrückstand im Schlämmkasten (14) von allen Samenteilen befreit wurde, angerührt und von der Pumpe (18) in einen über der Excelsiormühle stehenden Behälter (21) hochgepumpt, um nochmals durch die Mühle (11) geleitet zu werden. Dabei fließt er nach wiederholter Durchmahlung in einen über der Zentrifuge (16) befindlichen Behälter (22). Nach nochmaligem Zentrifugieren bzw. nach einer dritten Wiederholung des gleichen Vorganges gelangt der nunmehr ganz von Ferment befreite Rückstand durch den unter der Zentrifuge (16) angebrachten Schacht, in den kontinuierlich arbeitenden Trockenapparat (23) zum Trocknen der Zentrifugenrückstände und aus diesem in einen im Kellergeschoß aufgestellten Extraktionsapparat (24) für die getrockneten Rückstände, womit die Fabrikation des Fermentes und die Aufarbeitung seiner Abfälle ihren Abschluß findet. Das so hergestellte Ferment findet seine Verwendung in der nachfolgend geschilderten Fettspaltungsanlage: Das große verbleite, konische Spaltgefäß (25) ist inzwischen mit dem zu spaltenden Fett oder Öl beschickt worden unter Zusatz der zugehörigen Wasser- und Mangansulfatmenge und wird mittels Preßluft aus der Luftpumpe (27) kräftig durchgerührt. Ferner wurde inzwischen das in den Gärbottichen (19a und 19b) durch Gärung der Fermentmilch erzeugte saure Unterwasser durch Ablassen entfernt, worauf nunmehr das Ferment dem Fettansatz in (25) zugeleitet wird. Die eingeleitete Fettspaltung setzt dann ein, nach deren Beendigung der gespaltene Ansatz durch Anheizen mittels indirekten Dampfes durch eine Bleischlange, deren Dampfeintritt zum Spaltgefäß bei (26) liegt, auf 80° gebracht wird. Nunmehr erfolgt unter Luftrührung die Trennung der Emulsion durch

Tabelle 13. 1. Zusammenstellung von Spaltungsresultaten in der Versuchsanlage der Vereinigten Chemischen Werke A.-G. zu Charlottenburg.

Nummer	Öl	Ölmenge	Wassermenge	vom Öl	Mangansulfat	vom Öl	Fermentmenge	vom Öl	Spaltungshöhe	Fettsäuremenge	Glycerin, wasserfrei	vom Öl	Mittelschicht Menge	Mittelschicht vom Öl	Mittelschicht enthält Fettsäure	vom Öl
		kg	kg	%	kg	%	kg	%		kg	kg	%	kg	%	kg	Proz.
1	Leinöl, roh . . .	877	307	35	1,75	0,2	53	6	90	858	79,7	9,1	26	3,0	6	1,0
2	do. gebleicht .	532	212	40	1,00	0,2	26,5	5	91	511	50,3	9,7	17	3,0	7	1,0
3	Cottonöl, amerik.	900	360	40	1,80	0,2	54	6	86	870,5	80,5	8,94	34	3,9	14	1,6
4	do. do. .	912	364	40	1,80	0,2	55	6	91	888	82,1	9,0	42	4,5	8	0,9
5	do. engl. . .	780	276	35	1,52	0,2	53	7	89	760	70,2	9,0	24	3,0	7	1,0
6	Talg	904	326	35	1,90	0,2	90	10	86	888	78,5	8,7	40	4,4	16	1,8
7	Palmkernöl . . .	845	338	40	1,70	0,2	68	8	84	833	85,6	10,1	19	2,0	6	0,7
8	do.	816	326	40	1,63	0,2	65	8	90	795	84,3	10,3	28	3,0	8	1,0
	Sa.	6566	2509	38,6	13,1	0,2	464	7	88,4	6403,5	610,7	9,4	230	3,5	72	1,1

2. Zusammenstellung von Spaltungsresultaten in der Seifenfabrik von D. Chr. Kuntze in Aschersleben.

Nummer	Öl	Ölmenge	Wassermenge	vom Öl	Mangansulfat	vom Öl	Fermentmenge	vom Öl	Spaltungshöhe	Fettsäuremenge	Glycerin, wasserfrei	vom Öl	Mittelschicht Menge	Mittelschicht vom Öl	Mittelschicht enthält Fettsäure	vom Öl
1	Leinöl	5167	1750	33	6	0,12	270	5,3	90	5100	472	9,1	120	2,3	20	0,4
2	do.	5119	1850	36	9	0,17	292	5,7	91	4978	477	9,5	120	2,3	35	0,7
3	Cottonöl	5120	1650	32	8	0,15	412	8,2	90	5040	510	10,0	135	2,6	50	0,9
4	do.	5000	2000	40	9	0,18	470	9,4	89	4850	449	9,0	190	3,8	68	1,3
5	do.	5010	1625	32	12	0,24	373	7,4	86	4815	465	9,3	120	2,4	61,5	1,2
6	Palmkernöl . . .	5087	2125	40	10	0,20	378	7,5	89	5002	544	10,7	135	2,7	35	0,7
	Sa.	30503	11000	38,5	54	0,18	2195	7,2	89,5	29785	2917	9,56	820	2,7	269,5	0,86

Schwefelsäurezusatz aus dem über dem Spaltgefäß (25) stehenden verbleiten Behälter für Schwefelsäure (28). Nach einiger Zeit wird zuunterst das Glycerinwasser abgelassen, und zwar in den verbleiten Behälter für das dünne Glycerinwasser (31), dann folgt die Mittelschicht, welche dem verbleiten konischen Behälter für die Mittelschicht (30) zugeleitet wird. Zuletzt läßt man die klare Fettsäure in die hierfür bestimmten verbleiten Fettsäurebehälter (29a und 29b) ab, worauf eine neue Spaltung beginnen kann. Die Fettsäure aus den verbleiten Fettsäurebehältern (29a und 29b) wird ihrem Weiterverbrauch zugeleitet, die Mittelschicht in dem verbleiten konischen Behälter (30) wird mit heißem Wasser glycerinfrei gewaschen und auf Seife verarbeitet, während das Glycerinwasser aus seinem Vorratsbehälter (31) in dem darunter stehenden Behälter zum Neutralisieren des Glycerinwassers (32) heiß mit Kalkmilch behandelt, sodann durch die Filterpresse (33) klarfiltriert, aus dem Behälter für das neutralisierte und filtrierte Glycerinwasser (34) in dem Vakuum-Eindampfapparat (35) auf konzentriertes Rohglycerin eingedampft wird. Als zu dem Vakuum-Eindampfapparat (35) zugehörig müssen der Kondensator (36) und Vakuumpumpe (37) noch benannt werden.

Auf der vorhergehenden Seite ist eine Zusammenstellung von Spaltungsergebnissen mitgeteilt, wie sie in der Fettspaltungsanlage der Vereinigten Chemischen Werke A.-G. in Charlottenburg und in der Seifenfabrik D. Chr. Kuntze in Aschersleben erzielt worden sind. Aus der langjährigen Praxis unserer Charlottenburger Anlage sei uns gestattet, als ein weiteres Beispiel zu dem Gesagten das Ergebnis unserer Palmölspaltungen aus einem mehrjährigen Zeitabschnitt anzuführen:

429100 kg rohes Palmöl (meist Lagos)
27435 kg Ferment . . . . 8,7% vom Palmöl,
855 kg Mangansulfat . . . . 0,2% vom Palmöl,
1290 kg Schwefelsäure . . . . 0,3% vom Palmöl,

zur Trennung der Ansätze ergaben bei etwa 89 bis 90% Spaltung:

28565 kg Glycerin wasserfrei 100proz. . . . . 6,7% vom Palmöl,
410360 kg Fettsäure wasserfrei, gebleicht . . . .95,6% vom Palmöl,
33160 kg Mittelschicht . . . . 7,7% vom Palmöl.

Die Fettsäure war nach der Spaltung und Trennung mittels Druckluft und Wärme wie üblich gebleicht worden. Die Mittelschicht mit etwa 40% Fettgehalt wurde angesammelt, bis sich ihre Verarbeitung der Menge nach lohnte, und nach dem Auswaschen des Glycerinwassers verseift, der Leim durch zweimaliges Aussalzen gereinigt, mit Palidol gebleicht und mit der Seife aus der obigen Fettsäure vereinigt auf Feinseife verarbeitet. Da das Palmöl vor der Spaltung nicht besonders vorgereinigt wird, so enthält es noch erhebliche Mengen von Schleimstoffen, welche nach der Spaltung und Trennung die Mittelschichtmenge naturgemäß vergrößern[1]).

d) Kalkulation[2]).

Eine Kalkulation des fermentativen Fettspaltungsverfahrens ergibt etwa folgendes Bild, wobei bemerkt sei, daß sich die eingesetzten Preise für Anfang 1925 und für Berliner Verhältnisse verstehen.

Dabei wurden folgende Größenverhältnisse der Spaltanlage zugrunde gelegt: In einem Spaltkessel für 10000 kg Fettansatz können wöchentlich 20000 kg Fettsäure in zwei Ansätzen fertiggestellt werden. Es wurde ferner angenommen, daß das Ferment nicht in eigener Anlage erzeugt, sondern käuflich erworben wird. Wird das Ferment nicht fertig von der Fabrik bezogen, sondern in eigenem Betriebe fertiggestellt, so stellt sich naturgemäß der Erlös aus der Fettspaltung noch er-

1) Nach E. Hoyer, Neues aus der Praxis des fermentativen Fettspaltungsverfahrens, Seifenfabrikant 1905, 25, Nr. 27 und 1912, 32, 682. — 2) Die obige Kalkulation ist einem Aufsatz entnommen, welcher die Vorteile der fermentativen Fettspaltung neuerdings wieder hervorhebt. Vgl. J. Altenburg und E. Hoyer, Chem. Umschau 1925, XXII, 45.

7%, d. s. 1400 kg Ferment zu M. 100,— pro 100 kg		M. 1400,—
0,2%, d. s. 40 kg Mangansulfat zu M. 45,— pro 100 kg		„ 18,—
0,3%, d. s. 60 kg Schwefelsäure 66° Bé zu M. 8,— pro 100 kg		„ 4,80
Ansetz- und Trennungskosten, d. s. 250 kg Steinkohle zu M. 2,20 pro 100 kg und 33 Lohnstunden zu M. 0,62		„ 20,45
Reinigungs-, Konzentrations- und Arbeitskosten, um aus etwa 7000 kg Glycerinwasser von etwa 20% Glyceringehalt etwa 1800 kg Rohglycerin von 28° Bé, d. s. 9% vom Fettansatz herzustellen, insgesamt 150 kg Steinkohle zu M. 2,20 pro 100 kg und 66 Lohnstunden zu M. 0,62		„ 44,20
Amortisation des Anlagekapitals[1]) für die Fettspaltungs-, Glycerinreinigungs- und Konzentrationsanlage, d. s. 10% jährlich von M. 20000,—, d. s. je Woche		„ 38,35
		M. 1525,90
1800 kg Rohglycerin 28° Bé zu 118,— M. pro 100 kg	M. 2124,—	
532 kg Ricinusölsäure, und zwar 38% von 1400 kg Ferment zum derzeitigen Durchschnittswert von Sojaöl gerechnet zu M. 80,— pro 100 kg	„ 425,60	„ 2549,60
Mithin Nutzen von der Spaltung von 20000 kg Öl		M. 1023,70
d. s. pro 100 kg Öl etwa rund		„ 5,—

heblich günstiger. Wird dagegen das Glycerinwasser nicht in Form von Rohglycerin veräußert, sondern als Glycerinwasser verwertet, so verkleinert sich der Nutzen etwas.

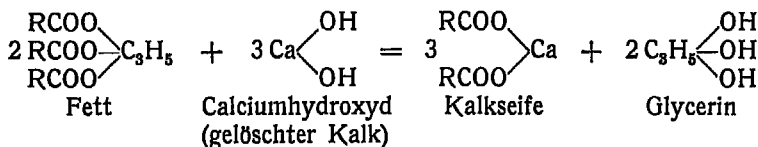
Als Nachteil des enzymatischen Verfahrens gegenüber anderen Fettspaltungsverfahren wird die „Mittelschicht" erwähnt, welche gesondert für sich verarbeitet werden muß. Dagegen ist als Vorteil des fermentativen Verfahrens die unvergleichlich helle, dem Ausgangsfett völlig gleichwertige Qualität der Fettsäuren hervorzuheben, welche bisher von keinem anderen Spaltverfahren auch nur annähernd erreicht worden ist.

V. Das Krebitzsche Glyceringewinnungs- und Verseifungsverfahren.

Von P. Krebitz.

Das Krebitzsche Verfahren baut sich auf zwei Reaktionen auf, die in zeitlicher Aufeinanderfolge zur Anwendung kommen: a) Die Herstellung einer unlöslichen Seife, z. B. Kalkseife, wodurch das in den Fetten enthaltene Glycerin in verhältnismäßig reiner Form frei wird, nach folgender Gleichung:

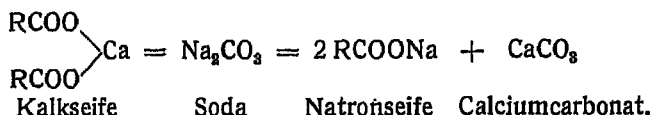
$$2\left.\begin{matrix}RCOO\\RCOO\\RCOO\end{matrix}\right\rangle C_3H_5 + 3\,Ca\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 3\left.\begin{matrix}RCOO\\RCOO\end{matrix}\right\rangle Ca + 2\,C_3H_5\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Fett — Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk) — Kalkseife — Glycerin

b) Die Umsetzung der entglycerinierten unlöslichen Seife, z. B. Kalkseife, mit Alkalicarbonat, z. B. Natriumcarbonat, zu wasserlöslicher Natronseife und Calciumcarbonat nach folgender Gleichung:

1) Für eine Spaltanlage zur wöchentlichen Verarbeitung von 10 t Fett gibt Hoyer (im Seifenindustriekalender 1909, 88) folgende für 1909 geltende Anlagekosten an:

Spaltanlage selbst	M. 7500,—,
Fermentfabrikationsanlage dazu	M. 2500,—.

$$\begin{matrix} RCOO \\ RCOO \end{matrix}\!\!>\!Ca = Na_2CO_3 = 2\,RCOONa + CaCO_3$$

Kalkseife Soda Natronseife Calciumcarbonat.

Die unlöslichen Seifen und deren Herstellung und Umsetzung waren zwar längst bekannt. Tardani[1]) erhielt im Jahre 1873 auf die Umsetzung von Kalkseife mit Soda und Pottasche ein provisorisches englisches Patent. In Frankreich wurde Fournier[2]) die Benutzung der gleichen Reaktion patentiert. Später wurde von Felix Eydoux am 11. April 1890 ein französisches Patent angemeldet. Auch Maurice Duclos befaßte sich mit der Lösung dieses technischen Problems. Es standen der industriellen Verwertung dieses an sich einfachen Prozesses jedoch solche technische Schwierigkeiten entgegen, daß seine Durchführung fallen gelassen werden mußte. Nachforschungen ergaben, daß dieser Umsetzungsprozeß seinerzeit in keiner Seifensiederei praktisch ausgeführt werden konnte. Erst Krebitz, der unabhängig auf den gleichen Gedanken kam, entwickelte die Methode nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten zur technischen Brauchbarkeit.

Das erwähnte englische Patent verfolgte mehr den Zweck, die Verseifung durch Anwendung von Soda oder Pottasche an Stelle der teuren Ätzalkalien zu verbilligen und gleichzeitig die direkte Verseifung billigerer ungereinigter Fette zu ermöglichen, betont dagegen weniger die Möglichkeit, das wertvolle Glycerin zu gewinnen; in dem französischen Patent wird allerdings schon der Gewinnung des Glycerins Erwähnung getan und derselben ein größeres Gewicht beigelegt. Auf beiden Seiten blieb aber die Hauptschwierigkeit der Fabrikation einer gleichmäßigen leicht aufschließbaren Kalkseife ungelöst. Diese wurde damals in der Weise ausgeführt, daß man zu den in einem Bottich oder anderen Behälter mit direktem Dampf erwärmten Fetten dünne Kalkmilch aus frisch gebranntem Kalk eintrug und 6—8, manchmal noch mehr Stunden unter stetem Umrühren kochte, bis sich nach und nach harte krümelige Kalkseife bildete, die sich nicht mehr fettig anfühlen durfte. Das hierbei entstandene Glycerinwasser war meistens so verdünnt, daß es kaum auf die Baumé-Spindel wirkte. Die so erhaltene harte Kalkseife mußte nun zerstoßen oder gemahlen werden, was wegen ihrer harten, hornartigen Beschaffenheit eine nicht unerhebliche Menge von Kraft und Zeitaufwand erforderte. Das Mahlgut wurde nach dem Auslaugen in kochende Sodalösung, die Soda in geringem Überschuß über die äquivalente Menge und Salz aufgelöst enthielt, eingetragen. Die Umsetzung der Kalkseife mußte aber wegen deren ungeeigneter Beschaffenheit langwierig und unvollständig sein. Daß der kohlensaure Kalk selbst bei guter Umsetzung eine bestimmte Menge Seife mit sich reißt und aus diesem Grunde ausgewaschen bzw. entseift werden muß, davon wird in den Patenten überhaupt nichts erwähnt. Das Verfahren scheint denn auch gänzlich fallen gelassen worden zu sein. Krebitz stieß anfangs ebenfalls auf die angeführten Schwierigkeiten. Da er glücklicherweise von den erfolglosen Bemühungen seiner Vorgänger auf diesem Gebiete keine Ahnung hatte, arbeitete er unverdrossen weiter und war vor allem bemüht, unter Vermeidung komplizierter Apparaturen zunächst eine einfache, sichere Kalkseifenfabrikation zu finden. Erst als ihm das gelungen war, konnte er an die technische Verwertung seiner Idee denken. Seine Methode basiert auf der Tatsache, daß sich Fette durch Emulsion in der Ruhe leicht verseifen, eine Beobachtung, die bereits Mège-Mouriès in der Alkaliseifenfabrikation verwertete.

1) Vgl. A. V. Newton, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1876, 200. — 2) Bull. de la soc. chim. 1873, 20, Nr. 10, 479.

Allerdings bei niedriger Temperatur. Krebitz läßt die Fette aufschmelzen, hierauf die Kalkmilch, die aus 1 Teil gebranntem Kalk und 3—3½ Teilen Wasser angemacht wird, einbringen, gleichmäßig verteilen und die Emulsion auf 90—100° C erwärmen. Nach der Abstellung der Wärmezufuhr wird der Behälter gut isoliert, zugedeckt und 6—8 Stunden oder besser über Nacht der Ruhe überlassen. Während dieser Zeit erfolgt die Reaktion, und es resultiert eine trockene, lockere, poröse Kalkseife, die das Glycerin aufgesaugt enthält. Diese kann leicht gemahlen und durch heißes Wasser entglyceriert werden. Die geringe Temperaturintervalle von ca. 10° C und die notwendige Mindesttemperatur von 88° C, bei frischen Fetten 98—100° C, ließen in Anbetracht, daß alle Kalkfettemulsionen unter dieser Temperaturgrenze zu keiner Verseifung führten, diese einfache Methode nicht voraussehen oder naheliegend erscheinen. Die Ausführung dieses Verfahrens ist P. Krebitz durch D.R.P. Nr. 155108 vom 18. Dezember 1902 in Deutschland sowie auch in anderen Kulturstaaten geschützt worden.

Mit der Auffindung dieser einfachen Kalkseifenfabrikation war eine rationelle Glyceringewinnung und rasche und vollständige Umsetzung mit Soda möglich geworden. Noch nicht aber war damit der Verlust an Seife, der durch den kohlensauren Kalk verursacht wird, beseitigt worden. Der kohlensaure Kalk, der nach der Umsetzung und Trennung der Seifenmasse in die Unterlauge geht und dort ausfällt, reißt immer eine gewisse Menge Natronseife mit. Die nähere Prüfung zeigte, daß diese durch Alkohol oder ganz schwache Soda- oder Salzlösungen herausgewaschen werden konnte. Mit diesem Ergebnis war der Weg zur technischen Verwertung gefunden. Krebitz entseifte anfänglich den kohlensauren Kalk durch wiederholtes Kochen in schwacher Sodalösung, bis sich der kohlensaure Kalk ziemlich seifenfrei ausschied. Später wurde die Kalkauswaschung einfach mit heißem Wasser vorgenommen, und erst beim zweiten und eventuell dritten Waschen, um einer hydrolytischen Dissoziation vorzubeugen, ein entsprechender Zusatz sodahaltiger Salzlauge gemacht. Diese Art der Kalkentseifung lieferte noch eine nicht unbeträchtliche Menge Seifenlösungen, deren Zurückführung in den Kreislauf der Fabrikation Umstände machte. Nichtsdestoweniger entschied sich eine Anzahl deutscher und ausländischer Seifenfabrikanten für das Krebitzsche Verfahren und führte es ein. Bruno Hoffman, Ratibor, konnte die bis dahin oft mißglückte Filtration des aufgeschlemmten kohlensauren Kalks mit der Filterpresse durchsetzen. Die Entseifung des kohlensauren Kalkschlammes wurde in der Folge durch allerlei Hilfsmittel, wie durch periodisch und kontinuierlich arbeitende Zentrifugen, Nutschen und Spezialfilterpressen immer mehr vereinfacht und zugleich der Anfall an dünnen seifenhaltigen Flüssigkeiten verringert. Bei Fettansätzen mit mehr als einem Drittel Cocos- oder Palmkernöl ergaben sich keine besonderen Schwierigkeiten mehr. Nur bei Ansätzen mit wenig oder gar keinen Leimfetten war es nicht einfach und meist unmöglich, den angeschlemmten seifenhaltigen kohlensauren Kalk zu filtern und vollkommen auszulaugen, und zwar wegen der Schwerlöslichkeit dieser Natronseifen und deren Eigenschaft in dünner Lösung weitgehend zu hydrolysieren. Aber auch hier hat sich ein Ausweg gefunden, der im D.R.P. Nr. 355492 Kl. 23a Gruppe 1 vom 22. April 1920 und Auslandspatenten zum Ausdruck kommt. Nach demselben kann der kohlensaure Kalkschlamm auch von solchen Fettansätzen vollkommen entseift werden, die keine, oder nur wenig Leimfette enthalten. Dem Kalkschlamm werden vor der üblichen Behandlung mit heißem Wasser Cocos- oder Palmkernölseife in einer mindestens 25%, oder aber Harzseife in einer mindestens 20% des gesamten Seifengehaltes des Kalkschlammes betragenden Menge zugesetzt. Der Harzseifenzusatz kommt natürlich nur dort in

Frage, wo er nicht stört und Leimfette nicht zur Verfügung stehen. Durch den Zusatz von Cocos- oder Palmkernölseife zum Kalkschlamm wird die darin enthaltene schwerlösliche Natronseife leichter löslich und leichter auswaschbar.

Das Krebitz-Verfahren liefert praktisch die höchste Glycerinausbeute sowie sehr haltbare helle und in bezug auf Geruch bisher unerreichte Seifen. Letzteres erklärt sich hauptsächlich aus der entfärbenden und adsorbierenden Wirkung des kohlensauren Kalkes und nicht zuletzt dadurch, daß sich der ganze Prozeß in unmittelbarer Umsetzung abspielt und freie Fettsäuren und somit Oxydationen vor oder während der Verseifung hier normalerweise nicht entstehen.

Die heutige Ausführungsweise der Krebitzschen Methode ist im folgenden beschrieben:

a) Herstellung einer Kalkseife von trockener und leicht aufschließbarer Beschaffenheit nach D. R. P. Nr. 155108.

Die Kalkverseifung soll in einem eisernen, gut isolierten, nicht über 90 cm 1ohen, flachen Reservoir oder Zementbassin vorgenommen werden. Dasselbe soll nindestens das Doppelte von dem Volumen des zu verseifenden Fettquantums assen. Zum Einleiten von direktem Dampf genügt bei diesem Quantum eine)ampfleitung von 1 Zoll Durchmesser in Form eines Kreuzes, welches drehbar ist ınd dessen Dampfausströmlöcher schief gegen den Boden gerichtet sind. Dieses)ampfkreuz ist mit einfacher Verschraubung zu versehen, so daß es nach der)peration losgemacht und hochgezogen werden kann.

Der zur Verseifung erforderliche Kalk soll mindestens 90% CaO, keine oder icht mehr als 1% Magnesia enthalten und frei von Chloriden sein. Bei der Be-:chnung des Kalkes (CaO) ist darauf zu achten, daß der Überschuß stets 0,5% über ie äquivalente Menge betragen soll. Ein größerer Überschuß ergibt eine sehr 'ockene Kalkseife, die sich pulverig mahlt und schwer benetzt, während die An-endung von zu wenig CaO eine schmierige Kalkseife zur Folge hätte.

In das Verseifungsreservoir läßt man das dreifache Gewicht des erforderlichen .alks kaltes reines Wasser, möglichst Kondenswasser von der Glycerinwasser-ndampfung, einfließen, worauf die Kalkstücke eingebracht und sofort verteilt erden. Auf diese Weise löscht sich der Kalk ruhig und gleichmäßig ab, und die alkmilch kann leicht gleichmäßig verrührt werden. (Die Kalkmilch erhält, wenn ıs Wasser 15° C warm war, durch das Ablöschen des Kalkes eine Temperatur von —73° C.)

Nachdem die Kalkmilch gleichmäßig vermischt und etwa vorhandene Steine it der Krücke zusammengezogen und entfernt worden sind, läßt man die ge-hmolzene Fettkomposition zulaufen. Während des Zulaufens kann der ganze halt verrührt werden, so daß eine Emulsion entsteht, in der die Kalkmilch rteilt ist. Jetzt wird das aufgezogen gewesene Dampfkreuz heruntergelassen, geschraubt und das Dampfventil geöffnet. Bei der Gelegenheit soll mit der 'ücke noch etwas nachgeholfen werden, um eine recht innige Emulsion zu erhalten. enn die Temperatur bis auf 96° C oder nahezu auf den Siedepunkt gestiegen ist, :d der Dampf abgestellt, das Röhrenkreuz wieder hoch gezogen und das Reservoir t einem starken gut schließenden Holzdeckel und Matratzen oder Säcken zu-leckt, worauf alles ohne weiteres über Nacht der Ruhe überlassen wird. In großen fenfabriken wird die Kalkmilch in einer eigenen Kalkkammer in einem runden hälter mit Rührwerk bereitet und in einen Emulsionskessel mit Rührwerk ıumpt, wo sie mit dem automatisch eingewogenen Fettansatz innig vermischt 1 die Emulsion gleichzeitig mit direktem Dampf auf die erforderlichen Wärme-

grade gebracht wird. Mittels eines weiten Ablaßschiebers am Boden des Mischkessels wird die heiße Kalkfettemulsion durch ein Rohr in das bereits vorher gut zugedeckte Kalkseifenreservoir abgelassen. Betreffs der Temperatur ist zu beachten, daß, je mehr freie Fettsäure in den zu verseifenden Fetten enthalten ist, desto weniger Wärme erforderlich ist. Bei einer Fettkomposition, die über 25% freie Fettsäure enthält, darf die Temperatur nicht mehr als 90° C betragen. Ganz frische Fette, wie Cocosöl, die nur wenig freie Fettsäure enthalten, brauchen eine Temperatur von 98—100° C. Bei Beobachtung dieser Wärmegrade tritt die Reaktion bei frischen Fetten nach zwei Stunden, bei Ansätzen, die viel freie Fettsäure enthalten, trotz der niedrigen Temperatur, schon nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde ein. Das Eintreten der Reaktion macht sich dadurch bemerklich, daß Dämpfe aufzusteigen beginnen. Ihr Verlauf darf nicht durch Aufheben des Deckels gestört werden. — Am folgenden Morgen wird die entstandene trockene, poröse Kalkseife (die locker wie Gebäck ist) ausgebracht und gemahlen. Hierzu wird eine besonders gebaute Kalkseifenmühle mit Vorbrecher verwendet. Die kleinste dieser Spezialkalkseifenmühlen erfordert 4—5 PS, die mittlere 10 PS und die größte 30 PS. Für größere Werke lohnt sich die Anschaffung eines Kalkseifenbaggers besonderer Konstruktion, der die Kalkseife rasch und gleichmäßig lockert und auf die Transportschnecke bringt, von welcher sie den Kalkseifenmühlen zugeführt wird. Die Mahlung darf nicht zu grob sein. In diesem Falle läßt die Glycerinausbeute zu wünschen übrig, und die Umsetzung der Kalkseife erfordert längeres Kochen. Ist die Mahlung hingegen zu fein oder pulverig, so benetzt sich die Kalkseife schwer, ballt sich zusammen und läßt das Glycerinwasser nur langsam absickern. Aus diesem Grunde besitzen die neuen großen Spezialkalkseifenmühlen bereits eine geeignete Siebeinlage und liefern einen gleichmäßig feinen Kalkseifengries. Zur Beförderung der gemahlenen Kalkseife in die Entglycerinierungstürme dient, je nach dem Bau der Gesamtanlage, eine Transportschnecke oder ein Becherwerk mit Transportschnecke. Der Betrieb erfordert je nach der Länge der Transportschnecke 3—10 PS.

Der Entglycerinierungsturm (D. R. G. M., einfach Turm genannt) ist ein dünnwandiger eiserner Zylinder, der ein Mannloch und einen Doppelboden besitzt. Der obere Boden besteht aus zwei gelochten eisernen Platten, die eine feine Sieb- oder Tucheinlage haben. Am unteren gewölbten Boden ist ein Ablaßhahn angebracht, der zwei Anschlüsse vereinigt. Die eine Leitung führt in die Glycerineindampfpfanne und die andere in das Reservoir für schwaches Glycerinwasser.

Der Entglycerinierungsturm soll das zweieinhalbfache Quantum vom Fettansatz fassen, z. B. soll ein Turm für einen Fettansatz von 3000 kg 7,5 cbm Fassungsraum besitzen und in diesem Falle möglichst nicht über 4 m hoch sein. Bei kleinen Anlagen, die z. B. täglich 3000 kg Fett verarbeiten können, sind zwei Verseifungsreservoire und drei bis vier solcher Glycerinauswaschungstürme erforderlich. Die Glycerinauswaschung wird automatisch auf folgende Art ausgeführt: Man saugt bzw. pumpt aus dem Reservoir schwaches Glycerinwasser (das erstemal reines Wasser) auf den Entglycerinierungsturm, wo am Ende der Druckleitung eine rotierende Brause angebracht ist. Die Brause beduscht nun von oben die Kalkseife gleichmäßig so lange, bis alle Kalkseife vom Wasser bedeckt ist. In der Regel sind hierzu 80%, auf den Fettansatz gerechnet, heißes, schwaches Glycerinwasser bzw. reines Wasser erforderlich. Die so unter Wasser gesetzte Kalkseife (erste Dusche) läßt man über Nacht stehen. Am nächsten Morgen läßt man das Glycerinwasser in die Eindampfpfanne, nicht zu rasch, ablaufen. Dieser erste Abzug liefert anfangs ein 6—7° Bé (18—20proz.) Glycerinwasser, das nach und nach schwächer wird und zuletzt mit 2° Bé abläuft. Der durchschnittliche Glyceringehalt des ganzen ersten

Abzuges beträgt je nach dem Glyceringehalt der Fette 10—16% (4—5° Bé). Fette mit einer Verseifungszahl von rund 200 ergeben durchschnittlich 10—12%, Cocos- und Palmkernöl (Verseifungszahl 240—260) 15—18proz. Glycerinwässer.

Nach Ablauf des ersten Abzugs erhält die Kalkseife eine zweite, dritte und eventuell eine vierte Dusche von reinem heißen Wasser, die am nächsten Morgen in das Reservoir für schwaches Glycerinwasser abgelassen wird. Es ist darauf zu achten, daß der letzte Abzug gut abläuft, damit die Kalkseife unten nicht naß bleibt. In großen Seifenfabriken, die täglich viele große Entglycerierungstürme zu beduschen haben, wird die Kalkseife durch ein automatisches Beduschungssystem vom Glycerin befreit.

Der erste Glycerinabzug wird in der Eindampfpfanne ohne weiteres auf ca. 45% Glyceringehalt eingedampft. Wenn Kondenswasser zur Fabrikation verwendet wurde, so enthält das Glycerin nur etwas $Ca(OH)_2$ und geringe Mengen Kalkseife. Der freie Ätzkalk kann schon während des Eindampfens durch Zugabe von etwas reiner Fettsäure in Form von Kalkseife ausgeschieden werden. Bei dieser Gelegenheit scheidet sich auch der größte Teil der vorher im Glycerin enthaltenen Kalkseife mit aus. Das so behandelte Glycerin wird darauf filtriert und kann im Vakuumapparat auf 28° Bé (1,240) fertig eingedampft werden. Wenn unreine Fette verarbeitet werden, so ist entsprechende Reinigung des Glycerins notwendig. Bei einigermaßen sachverständiger Behandlung resultiert ein hellgelbes Ia. saponif. Rohglycerin, welches bei einem spez. Gewicht von 1,240 89—90% Glycerin, 0,6—1% organischen Rückstand und 0,2—0,5% Asche enthält.

b) Umsetzung der Kalkseife mit Soda.

Eine vorschriftsmäßig entglycerinierte Kalkseife darf nicht mehr als höchstens 0,4% Glycerin enthalten.

Zur glatten Umsetzung ist außer der äquivalenten Menge Soda ein Überschuß von 4% erforderlich. Die Umsetzung in reiner Sodalösung würde einen zähen Seifenleim ergeben. Um dem vorzubeugen, ist es angezeigt, gleich von Anfang einen gewissen Prozentsatz Kochsalz zuzusetzen, um eine dünne bewegliche Seifenmasse zu erhalten. Es werden 1500 l Wasser in den Seifenkessel gebracht und mit direktem Dampf erwärmt. Während dieser Zeit werden 5%, das sind in vorliegendem Beispiel 150 kg, denaturiertes Gewerbesalz und die Soda eingestreut. Der Fassungsraum des Seifenkessels soll das nahezu Dreifache vom Fettansatz betragen. — Sobald die Sodalösung kocht, wird das Mannloch des Turmes geöffnet und die entglycerinierte trockene Kalkseife in die Sodalösung eingestreut. Während des Einstreuens darf die Masse nicht aus dem Kochen kommen, oder sie muß gerührt werden, sonst ballt sich die einfallende Kalkseife und kann sich nicht verteilen. Wenn große Quantitäten Kalkseife in einem Kessel in Natronseife umgesetzt werden sollen, empfiehlt sich die Anschaffung eines Seifenkessels mit konischem Unterteil und Rührwerk (möglichst mit Links- und Rechtslauf), wodurch erheblich weniger Dampf gebraucht wird und die Umsetzung ungleich rascher verläuft. Die Umsetzung schreitet gleichmäßig ohne jede stürmische Reaktion fort und ist meistens 2—3 Stunden nach Einbringung der letzten Kalkseife beendet. Man erkennt dies daran, daß in der kochenden Seifenmasse keine Kalkseifenteilchen mehr sichtbar sind. Nun wird vorsichtig das vollständige Aussalzen vorgenommen, damit das Salz Zeit hat, sich zu lösen und zu wirken. Wenn sich milchige Unterlauge zu zeigen beginnt und die Seife beim Wurf mit dem Spatel keine großen Blasen mehr wirft, ist die Trennung nahe. Die Seife soll nun ganz gelinde sieden, damit der Kern Gelegenheit hat, sich von der Lauge zu trennen. Der Kern soll großflockig nach oben kommen

und die milchige Unterlauge durchstoßen und sichtbar werden. Beim Wurf mit dem Spatel muß schwerer Kern fallen, und es dürfen nur kleine dünne Blasen sichtbar sein. Das sind sichtbare Zeichen, daß die Unterlauge keine Seife mehr gelöst enthält.

Eine Analyse ergibt durchschnittlich folgende Zusammensetzung der Lauge:

ca. 5% Na_2CO_3,
0,5% NaHO,
13% NaCl,

der kohlensaure Kalk enthält durchschnittlich:

ca. 50% $CaCO_3$,
12% Seife,
2% Na_2CO_3,
0,2% NaHO,
5% NaCl,

geringe Mengen Magnesium, Quarz und organische Stoffe.

In diesem Stadium soll die Seife noch $^1/_2$—1 Stunde schwach kochen (Durchstoßen), worauf sie einer ca. 12stündigen Ruhe überlassen wird. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Unterlauge und der kohlensaure Kalkschlamm abgesetzt. Der Kalk wird abgelassen oder ausgepumpt, und zwar womöglich in ein besonderes Reservoir. Sobald der dickste Kalkschlamm abgelaufen ist und die Brühe dünner und gelblicher abfließt, wird der Rest Kalk und die Unterlauge in ein anderes Reservoir geleitet, wo sich der erstere aus der Flüssigkeit absetzen kann. Der Kalkschlamm kann sofort mit heißem Wasser übersprengt und so weit verdünnt werden, daß sich die im Kalkschlamm befindliche Natronseife zu einem dünnen, nicht zähen Seifenleim auflöst. Die heiße klare Seifenlösung darf bei $^2/_3$ Palmkernöl und $^1/_3$ Baumwollsamenölansatz nicht mehr als 6—7° Bé spindeln. Je mehr Leimfett (Palmkernöl) im Ansatz ist, desto höher dürfen die Baumégrade sein und umgekehrt, je mehr Fette mit einer durchschnittlichen Verseifungszahl von 200 vorwiegen, desto schwieriger löst sich die Seife in der salzhaltigen Flüssigkeit. Niemals aber darf selbst bei einem hohen Prozentsatz von talgartigen Fetten die Lösung schwächer als 2° Bé sein, denn in diesem Falle dissoziiert bzw. trübt sich die Seifenlösung; der kohlensaure Kalk scheint die grobkörnige Beschaffenheit zu verlieren und preßt sich schlecht. Es ist auch vorteilhafter, die Seifenlösung so stark als möglich zu lassen, selbstverständlich aber noch immer so, daß sich die im Kalk befindliche Seife gut lösen kann. Eine halbe Stunde nach der Verdünnung des kohlensauren Kalkschlammes soll sich an der Oberfläche bereits etwas klare Seifenlösung zeigen. Ist dies nicht der Fall, so fehlt noch heißes Wasser zur Lösung der Seife, auch ist es ratsam, einige Kilogramm Ätzlauge zuzusetzen, um einer etwaigen hydrolytischen Dissoziation vorzubeugen. Sobald nach $^1/_4$—$^1/_2$stündiger Ruhe an der Oberfläche etwas klare Seifenlösung sichtbar wird, ist der verdünnte Kalkschlamm filtrierbar. Zur Filtration ist empfehlenswert eine Spezialkalkfilterpresse mit absoluter Auslaugung. Eine Presse, die ca. 400 kg trockene Kuchen faßt, erfordert bis zur absoluten Auslaugung auf 0° Bé höchstens 230 l heißes Wasser. Nach der Auslaugung und nach Ablauf der Flüssigkeiten kann man die Presse sofort öffnen und die trockenen Kuchen ausstoßen, worauf gleich wieder gepreßt werden kann. Die Analyse eines Kalkkuchens von einer mitteldeutschen Seifenfabrik ergab folgenden Befund:

9,50% Wasser,
89,20% $CaCO_3$,
0,39% Fettsäurehydrat an Kalk gebunden,
0,38% MgO,
0,39% SiO_2,

der Rest Tonerde, Eisen und organische Verunreinigungen.

Die ganz schwache Flüssigkeit von der Auslaugung der Kuchen wird wieder ur Verdünnung des Kalkschlammes genommen, da sie nur wenig Seife enthält.)as Ausschleifen des Kerns im Seifenkessel geschieht in der üblichen Weise wie eim alten Verfahren. Es ist nur darauf zu achten, daß, wenn die Harzseife vom usstechen oder überhaupt ein Ausstichkern dazu kommt, die entsprechende tznatronlauge zugesetzt wird. Eine gewisse Menge von Ätznatronlauge ist aber eim Ausschleifen überhaupt, trotz der vollständigen Verseifung notwendig, um eine)issoziation der Seife zu verhindern. Das Quantum Lauge hängt von der Menge er Ausschleifflüssigkeit ab. Zum Schleifen eignet sich am besten der Schlicker von er Filterpresse. Diese Seifenlösung enthält schon etwas Soda (ca. 1—1½%), rner 2—4% Salz und ganz wenig NaOH. Es fehlt demnach nur noch etwas Ätz- atron. Ca. 2% NaOH in der Ausschleifflüssigkeit haben sich am besten bewährt.

Wenn die Seife eine halbe Stunde gut durchgesotten hat, kann die Schleif- üssigkeit nach und nach zugesetzt werden. Der Kern muß schön dünn sieden. ie Seife wird dann im zugedeckten Kessel einer 36—48stündigen Ruhe überlassen. ach dieser Zeit resultiert eine honigklare Kernseife, die kein unverseiftes Fett, ichstens 0,15% freies Alkali und 0,07% $CaCO_3$ enthalten darf.

Nach dem Formen der Seife wird der Leim nicht ausgestochen, sondern einfach e alte Salzlauge eingebracht und die berechnete Menge Soda für den nächsten ıd aufgelöst.

Eschwegerseife und mit Wasserglas gefüllte Kernseifen werden aus der ge- lliffenen, abgesetzten Kernseife in der üblichen Weise hergestellt.

Die gut ausgelaugten Kalkkuchen von der Filterpresse können gut ausgetrock- t, leicht gemahlen, gesiebt und als Schlämmkreide für verschiedene Zwecke ver- uft werden. Die Kalkkuchen können aber nach dem Trocknen in einem besonderen ılkofen gebrannt und von neuem wieder zum Verseifen verwendet werden.

c) Kalkulation.

Aufstellung der Kosten einer Anlage

eine tägliche Verarbeitung von 10000 kg Fettansatz, ohne Gebäude, Dampf- sel und sonstige Seifenfabrikeinrichtungen nach dem alten Verfahren mit mpfmaschine oder Motor, die als vorhanden gedacht sind:

alklöschkessel mit Rührwerk und Pumpe	1750 RM.
mulsionskessel mit Rührwerk	2000 „
eservoire für Kalkverseifung	3000 „
ntglycerinierungstürme mit Unterbau	7000 „
orrichtung für systematische Glycerinentziehung	2000 „
eezialkalkseifenmühle mit Vorbrecher und Unterlage	3000 „
echerwerk zur Hebung der gemahlenen Kalkseife	1500 „
'ansportschnecke über den Entglycerinierungstürmen	1000 „
ansportschaufel zur Beförderung des entglycerinierten Kalks	1000 „
cherwerk zur Hebung der entglycerinierten Kalkseife	1500 „
ansportschnecke mit Ausfalltrichtern über den Kesseln	1500 „
ycerinwasserreservoire	2000 „
servoir für heißes Wasser	1250 „
ycerinwasser-Vorverdampf- und -Behandlungspfanne	2000 „
terpresse mit Pumpe und Unterbau für Glycerinwasser	2500 „
kuumverdampfapparat mit Vakuumpumpe für Glycerinwasser	5000 „
lkschlammfilterpresse mit Pumpe und Behälter	4600 „
zusammen rund	42600 RM.

Die Kosten einer zweckentsprechenden Anlage sind großen Schwankungen rworfen und richten sich nach den örtlichen Verhältnissen und Ansprüchen.

Aufstellung der Unkosten bei einer Verarbeitung von 10000 kg Fettansatz:

1300 kg gebrannten Kalk, 100 kg 3 RM.	39,— RM.
3500 kg Kohle, insgesamt 35%, 100 kg 3 RM.	105,— „
90 kWh elektrische Kraft, 1 kW 0,20 RM.	18,— „
Chemikalien	15,— „
Mehrwasserverbrauch	10,— „
1 Mann zum Fettausblasen per Tag 5 RM.	5,— „
1 Mann zum Kalkablöschen und Herstellung der Emulsion per Tag 5 RM.	5,— „
3 Mann zum Mahlen der Kalkseife per Tag 5 RM.	15,— „
1 Mann zum Entleeren der entglycerinierten Kalkseife per Tag 5 RM.	5,— „
1 Mann zur Glycerinwasserbehandlung und Eindampfung per Tag 5 RM.	5,— „
2 Mann für Kesselarbeiten und sonstiger Aushilfe per Tag 5 RM.	10,— „
1 Mann zum Filtrieren des Kalkschlammes	5,— „
1 Mann zur Behandlung des Filtrats und anderer Arbeit	5,— „
5jährige Amortisation der Anlage (42600 RM.) mit 10% Zinsen 60000 RM., Jahr 300 Arbeitstage, pro Tag	39,20 „
Gesamt-Arbeits-Kohlen-Kalk-Chemikalien-Unkosten	281,20 RM.
Von 10000 kg Fettansatz bis zur fertigen Seife im Kessel oder auf 100 kg Fettansatz	2,81 „
Oder auf 100 kg Kernseife rund	1,88 „

VI. Die Verarbeitung der Seifenunterlaugen auf Rohglycerin.

Von F. Benz.

Neubearbeitet von F. Goldschmidt und Helene Japhé.

a) Allgemeines.

Nachdem die Entwicklung der Industrie die Seifenfabrikanten zu wirtschaftlicher Ausnützung der Unterlaugen gezwungen hatte, war man natürlich zunächst bestrebt, aus denselben ein Glycerin zu gewinnen, das hinsichtlich Qualität dem bis dahin allein auf den Markt kommenden Rohglycerin der Stearinfabriken möglichst nahekam. Der Erreichung dieses Resultates stand aber der große Salzgehalt der Unterlaugen entgegen. Überaus originell ist ein — wohl nie in die Praxis übersetzter — Vorschlag zur Glyceringewinnung von Léon Droux und Depoully[1]): Die entschwefelte Unterlauge wird auf 36° Bé eingedampft und in einem geeigneten Apparat das in ihr enthaltene Glycerin mit dem vierfachen Gewicht Ölsäure bei 170 bis 175° esterifiziert[2]). Es entsteht ein Gemenge von Monolein, Diolein und Triolein, das darauf nach vorangegangener Waschung mit heißem Wasser in üblicher Weise im Autoklaven zur Gewinnung des Glycerins gespalten wird. Es wurde ferner versucht, das Glycerin mittels Extraktion, z. B. mit Alkohol, vom Salz zu befreien[3]). Aber auch dieser Weg führte nicht zum Ziel, weil dadurch das Produkt so verteuert wurde, daß es die Konkurrenz mit dem Saponifikatglycerin

1) Bardy, La Stéarierie etc., Revue technique de l'Exposit. univ. Paris 1889, XI, 2, 403; D.R.P. 17299. Ein analoges Verfahren, bei welchem mit großem Fettsäureüberschuß verestert wird, wurde den Vereinigten Chem. Werken A.-G., Charlottenburg, durch D.R.P. 302826 geschützt. Seine Anwendung war wohl hauptsächlich zur Reinigung sehr unreiner Gärungsglycerine in Aussicht genommen. — 2) Über die Esterifizierung von Glycerin vgl. ferner Bellucci und Manzetti, Att. R. Acad. dei Lincei Roma [5] 1911, 20, I, 125, 235; Gianoli, ibid. S. 348; Bellucci, Gazz. chim. ital. 1912, 82, 283. — 3) Vgl. E. Barbet, Seifens.-Ztg. 1905, 32, 383. Nach einem neueren Verfahren von K. Löffl (D.R.P. 314461) läßt man die unreine Glycerinlösung unter Zusatz von Alkohol, Aceton, Furfurol oder anderen Glycerinlösungsmitteln

nicht aushalten konnte. Man sah schließlich ein, daß die Entfernung des Salzes aus dem Rohglycerin nicht rationell war, und die Konsumenten gewöhnten sich allmählich auch daran, daß das Rohglycerin aus Seifenunterlauge ca. 10% Salz enthielt. Der Preis war gegenüber dem Saponifikatglycerin dementsprechend niedriger. Sehr viel zur Einführung dieses salzhaltigen Rohglycerins trugen auch die wesentlichen Verbesserungen in der Raffination des Rohglycerins bei. Während man früher das Glycerin lediglich über Knochenkohle filtrierte, um es zu reinigen, hatte sich allmählich das Destillationsverfahren immer mehr eingeführt. Zur Entfärbung mit Knochenkohle war das Saponifikatglycerin mit seinem geringen Aschengehalt sehr geeignet. Beim Unterlaugenglycerin versagte aber diese Reinigung. Andererseits führte das Vorhandensein dieses billigen Glycerinrohmaterials darauf, der Vervollkommnung der Destillationsverfahren erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden, da das Unterlaugenglycerin sich nur durch Destillation raffinieren ließ.

Aber auch für dieses Reinigungsverfahren muß das Rohglycerin einen bestimmten Grad von Reinheit haben, da namentlich seifenartige Bestandteile oder Fettsäuren die Reinheit des Destillats wesentlich beeinflussen. Die natürlichste Reinigung der rohen Unterlaugen, die Ausfällung der Seifen durch Kalk[1]), führt zwar zum Ziel, aber die mit Kalk vorgereinigten Laugen schäumen beim Eindampfen und besonders beim Destillieren stark, so daß man jetzt die Seifenbestandteile allgemein als Metallseifen ausscheidet. Eine größere Anzahl[2]) von Patenten ist hierauf genommen worden.

Als Kuriosum ist das amerikanische Patent von O. Lugo und Jackson[3]) zu erwähnen, welche die Unterlaugen mit Hilfe des elektrischen Stromes reinigen. Ein weiteres, wohl ebensowenig brauchbares elektrolytisches Verfahren zur Unterlaugenreinigung wurde von Ferrier[4]) angegeben.

Angeführt sei ferner der Vorschlag von Barbet und Rivière[5]), Unterlauge durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu reinigen.

R. Blum und Carl Francke[6]) beschreiben ein Reinigungsverfahren der Unterlauge mit Ozon, das vor und nach dem Ansäuern der Lauge eingeleitet wird. Dadurch sollen nach D.R.P. 310045 die Schwefelverbindungen oxydiert, die schmierigen und schlammigen Fettstoffe in feste, leicht abscheidbare Oxyfettsäuren übergeführt werden.

Nach F. C. C. Robb[7]) werden Reinigungen von Unterlaugen mit Ferrisulfat unter Zusatz von Kaolin oder Aluminiumchlorid oder Kalk vorgenommen.

Zwei Verfahren haben sich allgemein eingeführt und werden beinahe ausschließlich verwendet. Es sind dies die Unterlaugenreinigung nach System Ruymbeke, welche hauptsächlich in Amerika in Gebrauch ist, und die Reinigung mittels Aluminiumsulfat (schwefelsaure Tonerde), welche in England zuerst angewendet wurde.

---

usfrieren. Man erhält drei Schichten: Eiskrystalle, darunter alkoholische Glycerinlösung, unter diesen Salze und organische Verunreinigungen. Die Eiskrystalle werden abgeschleudert, die alkoholische Glycerinlösung abgezogen und destilliert (!) Auch dieses Verfahren war wohl in erster Linie zur Reinigung von Gärungsglycerin bestimmt. — 1) Amer. Pat. 292919 (M. Highley); vgl. Biedermann, Techn.-chem. Jahrb. 11, 371. — 2) Angeführt seien nur die folgenden: J. van Ruymbeke, A. P. 458647; C. F. Glaser, Berlin, D.R.P. 53500, D.R.P. 50438; F. Fuller und S. A. King, D.R.P. 9979, Kl. 23, 30. Sept. 1879; H. Flemming, Kalk bei Köln, D.R.P. 13953, Kl. 23, 9. Dez. 1880 (wendet Osmose an). Ausführliche Angaben s. Fischers Jahresber. 1881, 27, 938ff; D.R.P. 17547 (wendet Guttaperchapapier als osmotische Membran an); C. V. Clolus, Paris, D.R.P. 16665; W. Trench, Amer. Pat. 399029 und 399172, Fischers Jahresber. 1889, 35, 1197; Brochon & Co., D.R.P. 21586; W. E. Garriques, A. P. 774172, vgl. Seifens.-Ztg. 1904, 31, 1006. — 3) O. Lugo und H. Jackson, A. P. 558970. — 4) Franz. Pat. 290581, vgl. Seifens.-Ztg. 1900, 27, 177. — 5) Barbet und Rivière, Seifens.-Ztg. 1905, 32, 179. — 6) R. Blum und Carl Francke, Chem. Umschau 1919, 17, 219. — 7) F. C. C. Robb, Chem. Centralbl. 1921, IV, 59.

Das van Ruymbekesche Verfahren benutzt ein Eisensalz, welches der Erfinder „Persulfat“[1]) nennt. Das Präparat soll durch Behandeln von Eisenvitriol mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden, und stellt ein graubraunes Pulver dar, welches die Eigenschaft besitzt, alle in der Unterlauge gelösten Seifen zu zersetzen und sich mit den Fettsäuren zu unlöslichen Eisenseifen zu verbinden. In ganz derselben Weise wirkt auch das Aluminiumsulfat[2]).

Diese Reinigung mit Hilfe von Salzen mehrwertiger Metalle hat aber nicht nur die Wirkung, daß die vorhandenen Fettsäuren als Metallseifen ausgeschieden werden, sondern sie bewirkt auch die Ausfällung kolloid gelöster Verunreinigungen, die von der Verseifung der Rohfette herrühren (Schleimstoffe, Eiweißstoffe usw.). Schließlich werden auch Arsenspuren, welche bei der Neutralisation der Lauge mit rohen Säuren hineingelangen, und deren Anwesenheit den Wert des Rohglycerins sehr herunterdrücken würde, durch die Oxydfällungen der Metalle mit entfernt. [Diese Wirkung ist analog der Wirkung des aus der Pharmazie bekannten „Antidotum arsenici[3])]. Lach[4]) hält eine vollständige Entfernung des Arsens nur durch Eisenpersulfat für möglich. Letzteres begünstige auch die Oxydation von Hyposulfiten, Sulfiten usw., wie sie z. B. in Unterlaugen nach der Bleichung mit Hydrosulfiten vorkommen.

b) Die praktische Ausführung der Unterlaugenreinigung.

Voraussetzung für die eigentliche Reinigung der Unterlaugen zwecks Glyceringewinnung ist die vorherige Rückgewinnung des in der Lauge enthaltenen überschüssigen Alkalis und der in der alkalischen Lauge noch gelösten Seife durch den sog. „Ausstich“. Im Kapitel „Seifenfabrikation“ wird über diese in einer Behandlung der Unterlauge mit Fettsäure oder Harz bestehende Operation ausführlicher berichtet. Man läßt die ausgestochene Lauge von der Reinigung absetzen und erkalten, damit sich die Seife an der Oberfläche möglichst vollkommen abscheidet und abgehoben werden kann.

In praxi wird besonders in kleineren Betrieben der „Ausstich“ nicht immer genügend sorgsam durchgeführt. Nebenstehende Tabelle 14 zeigt die Zusammensetzung der im Laufe eines Monats von verschiedenen Seifenfabriken an eine Glycerinfabrik gelieferten Unterlauge.

Tabelle 14.

	Glyceringehalt %	Alkaligehalt als % Na_2O
Mittelbetrieb a .	4,0	0,5
„ b .	3,7	0,4
„ c .	5,0	1,7
„ d .	3,8	0,5
Großbetrieb e .	3,9	1,7
Kleinbetrieb f .	3,3	2,9
Mittelbetrieb g .	6,2	1,2
„ h .	5,9	1,0
„ c .	5,4	1,3
„ i .	4,7	0,7
Großbetrieb k .	7,0	0,2
Mittelbetrieb l .	4,9	1,6
Durchschnitt . .	4,8	1,1

Die zur Reinigung der Unterlaugen notwendige Apparatur besteht aus einem mit offener Dampfschlange und mit Luftrührgebläse[5])

1) Der Name ist unglücklich gewählt, da das Salz anscheinend mit den neuerdings zu technischer Bedeutung gelangten Persulfaten (Salzen der Überschwefelsäure) nichts zu tun hat. — 2) Die Geschichte der technischen Glyceringewinnung, insbesondere die Unterlaugenbehandlung nach van Ruymbeke und Garriques wurde von G. A. Moore in der Seifens.-Ztg. 1911, **44**, 113 beschrieben. — 3) Nach M. G. Davis, Seifens.-Ztg. 1901, **28**, 338 ist allerdings diese Ausscheidung des Arsens zweifelhaft und die Verwendung arsenfreier Säuren auf alle Fälle zu empfehlen. — 4) Sehr eingehend berichten über die Unterlaugenverarbeitung: G. A. Moore, Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 1010, 1034, 1059 1114, 1138, 1166, 1203; Béla Lach, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 193, 229, 261; J. F. Hinkley, Seifens.-Ztg. 1908, **35**, 59. — 5) Über Luftrührgebläse vgl. Bd. I, S. 668.

versehenen Bottich, sowie 2 Filterpressen nebst Pumpen. Außerdem sind 2 Behälter für das Filtrat notwendig, wovon das eine zur besseren Haltbarkeit ausgebleit ist.

Fig. 27 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Anlage.

Die rohe Unterlauge kommt in den Behälter A und wird dort nach Erwärmung auf 60 bis 70° C mittels Schwefelsäure von 60° Bé oder Salzsäure von ca. 20° Bé teilweise, und zwar bis auf etwa 0,3% Na_2O neutralisiert. Ob diese Neutralisation mit Schwefelsäure oder Salzsäure vorgenommen wird, hängt von den lokalen Verhältnissen ab[1]). Betriebe, welche darauf angewiesen sind, das beim Eindampfen der Unterlauge ausfallende Salz als Gewerbesalz zu verkaufen, müssen mit Schwefelsäure neutralisieren, da beim Verkauf dieses Salzes, speziell in Preußen, die Steuerbehörde die Anforderung stellt, daß das Salz mindestens 10% schwefelsaures Natron enthalte, damit es für den menschlichen Genuß untauglich ist. Seifenfabrikanten jedoch, welche das Salz wieder in eigenem Betriebe verwenden, nehmen besser Salzsäure, da das schwefelsaure

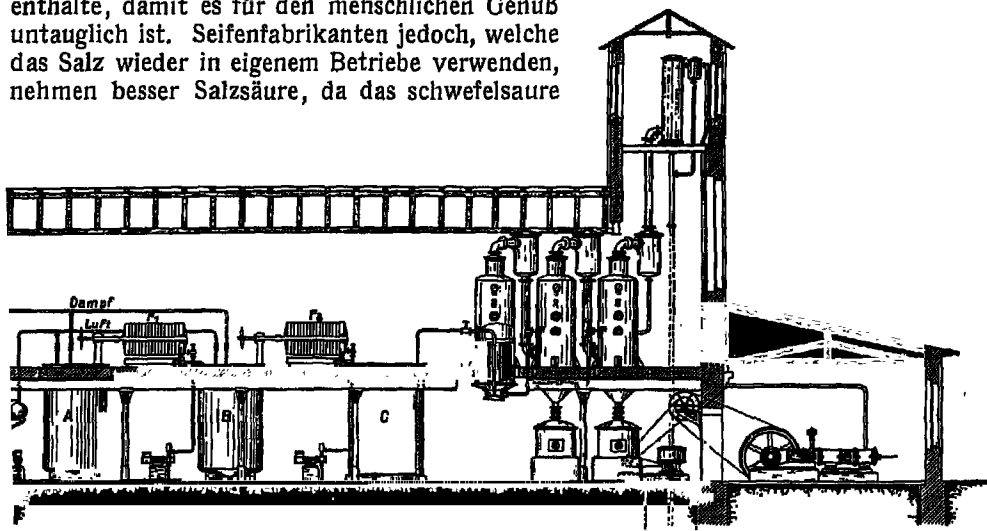



Fig. 27. Unterlaugenverarbeitungsanlage von Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

latron beim Aussalzen wenig günstig wirkt. In einer Seifenfabrik soll man edenfalls die Unterlauge, ehe sie in den Behälter A kommt, mit Fettsäure ausechen und so das überschüssige Alkali möglichst als Seife an Fettsäure binden. twas Alkali muß zur guten Reinigung in der Lauge bleiben, da der Niederchlag, wenn er Aluminiumhydroxyd enthält, sich besser filtrieren läßt, als wenn nur aus fettsaurer Tonerde besteht[2]).

Die noch ca. 0,3% Na_2O enthaltende Flüssigkeit wird mit offenem Dampf bis ahezu zum Sieden erhitzt (ca. 90° C) und nun eine ca. 40proz. Lösung von schwefelurer Tonerde von 15% Al_2O_3-Gehalt eingetragen. Zugleich wird die ganze Masse ırch das Luftgebläse gründlich durchgemischt. Mit dem Zusatz von schwefelurer Tonerdelösung wird eimerweise so lange fortgefahren, bis eine herausgenommene und filtrierte Probe keinen Niederschlag mit der schwefelsauren Tonerde-

1) G. Breuillard, Seifens.-Ztg. 1901, 28, 507, zieht in allen Fällen Salzsäure vor, ein Gemisch von Natriumsulfat und Chlorid bei der Eindampfung Schwierigkeiten rursache und Inkrustationen bilde, welche die Reinhaltung des Apparats erschweren.

2) Ruymbeke und Jobbins, D.R.P. 86563, vgl. Biedermann, Techn.-chem. hrb. 19, 301.

lösung mehr gibt. Es ist nicht erforderlich, die schwefelsaure Tonerde in raffinierter eisenfreier Qualität anzuwenden.

Die ganze Masse ist nun schwach sauer geworden. Bei der van Ruymbekeschen Reinigung ist das Verfahren dasselbe, nur wird an Stelle von Aluminiumsulfat das mit Wasser aufgeschlämmte sog. „Persulfat" verwandt. Die Prüfung auf genügenden Zusatz des Reinigungsmittels wird in diesem Falle mit Schwefelsäure ausgeführt, welche die Lauge nach Erreichung genügender Reinheit nicht mehr trüben darf. Die auf die eine oder andere Weise gereinigte Lauge wird durch die hölzerne Filterpresse F^1 filtriert. Da die ganze Lösung schwach sauer ist, so ist vorteilhaft, wenn sowohl der Behälter *A* als der Behälter *B*, in welchen die Lauge filtriert wird, mit Blei ausgekleidet sind[1]).

Nicht zu vernachlässigen sind die Filtrationsverluste[2]). Der abfiltrierte Schlamm muß ausgesüßt werden, am besten mit ½proz. Tonerdesulfatlösung. Die Glycerinverluste können 1 bis 5% der vorhandenen Menge betragen. Der Schlamm soll möglichst trocken anfallen. Die Waschwässer werden, um das Filtrat nicht zu verunreinigen, mit der nächsten Charge vereinigt.

Die filtrierte Lösung wird nun, da sie sauer nicht eingedampft werden darf, mit Soda neutralisiert, Kalk ist hierfür nicht empfehlenswert, da, wie schon oben bemerkt, kalkhaltige Glycerine stark schäumen. Der Zusatz von kohlensaurem Natron muß sehr vorsichtig geschehen, so daß die Lösung nur eben neutral ist. Die Alkalität, als NaOH berechnet, soll 0,01% betragen. Bei dieser Neutralisation trübt sich die Flüssigkeit wieder und muß deshalb nochmals filtriert werden. Dies geschieht durch die Filterpresse F^2 nach dem Behälter *C*. Um die Filtration zu erleichtern und ein schönes, klares, von allen Fetteilen freies Filtrat zu erhalten, setzt man dem Inhalt von *B* zweckmäßig einige Kilo in Wasser aufgeschlämmter Papiermasse zu, wie man sie von den Cellulosefabriken erhält[3]). Dieser Faserstoff adsorbiert etwa chemisch noch nicht gebundene Fetteile und bildet in der Presse eine filtrierte Schicht, wodurch man ein außerordentlich blankes Filtrat erhält. Die filtrierte Lauge muß beinahe farblos, höchstens gelblich aussehen und darf neben Salz, schwefelsaurem Natron, Glycerin und Wasser keine anderen Bestandteile enthalten. Heller[4]) weist speziell auf die Notwendigkeit hin, das gelöste Eisen nach der Reinigung völlig zu entfernen, da dasselbe bei der Destillation verlustbringende Oxydationsvorgänge verursacht.

Von der guten Ausführung der Reinigung der Lauge hängt später der Reinheitsgrad des Rohglycerins ab. Die so vorbehandelte Lauge ist nun vollständig fertig für die Konzentration.

Eine vorzügliche Übersicht über einige der besten und in der Praxis erprobten Methoden der Unterlaugenreinigung gibt Verbeek[5]) in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Glycerinfabrikation". Er führt an:

a) Das Schwefelsäure-schwefelsaure Tonerde-Natronlauge-Schwefelsäure-Verfahren.

Die Ausführung dieses Verfahrens entspricht ungefähr der oben gegebenen Vorschrift. Statt Soda wird Natronlauge zum Abstumpfen der schwefelsauren Tonerde benutzt und die endgültige Alkalität zum Schluß durch Schwefelsäure reguliert.

---

1) M. G. Davis, Seifens.-Ztg. 1901, **28**, 338, gibt folgende Vorschrift, deren Quantitätsangaben leider undeutlich sind: Eisenoxyd 3 Eimer, Bauxit 3 Eimer, Kaolin 4 Eimer, Wasser 1½ Eimer, Salzsäure 2 Korbflaschen. Diese Mischung soll zur Reinigung von 20 t Unterlauge ausreichen. O. Sachs, Seifens.-Ztg. 1907, **34**, 601, verwendet zur Reinigung der Unterlauge etwa 1% $Fe(OH)_3$ und 1,5 bis 2% HCl. — 2) Vgl. P. Verbeek, Seifens.-Ztg. 1919, **46**, 649. — 3) Lach (l. c.) empfiehlt als Zusatz das „Filtron" der Firma E. Kullmann, Grünburg a. d. Steyr. — 4) Heller, Seifenfabrikant 1900, **20**, 458. — 5) Verbeek, Seifens.-Ztg. 1919, Nr. 29 u. folg. Nrn.; 1920, 77, 112, 133, 190, 223, 589, 646; 1921, 163, 202, 244, 287, 423, 591, 633, 638.

β) Das Salzsäure-Eisenchlorid-Natronlauge-Schwefelsäure-Verfahren.

Die Lauge wird, wie oben angegeben, mit Salzsäure, aber nicht mit Schwefelsäure neutralisiert. Dann wird die Behandlung mit einer 50proz. Lösung von Eisenchlorid vorgenommen, und zwar wiederum genau so, wie mit Tonerdesulfat. Die weiteren Operationen folgen in der gleichen Weise wie beim Verfahren *α*.

γ) Das Schwefelsäure-Kalkmilch-Schwefelsäure-Tonerdesulfat-Soda-Schwefelsäure-Natronlauge-Verfahren.

Dieses Verfahren ist teuer in bezug auf Apparatur und Betriebskosten, weil die Lauge öfter als beim Verfahren *α* mit Chemikalien behandelt wird und infolgedessen dreimal filtriert werden muß. Deshalb ist sie auch nur dann rentabel, wenn die Laugen nicht zu glycerinarm sind.

Die Unterlauge wird mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die Fettsäuredecke wird abgeschöpft. Die sauer reagierende Lauge wird sofort mit überschüssiger Kalkmilch gekocht. Der Niederschlag wird durch eiserne Filterpressen filtriert.

Das Filtrat I wird siedend heiß, genau wie beim Verfahren *α*, mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert und dann mit überschüssiger Tonerdesulfatlösung behandelt. Die Lauge wird durch hölzerne Filterpressen filtriert.

Das saure Filtrat II wird siedend heiß mit Sodalösung versetzt, bis eine filtrierte Probe nach dem Aufkochen und auf Zusatz von einigen Tropfen einer Sodalösung auch nach einigem Stehen vollkommen klar bleibt.

Die alkalisch reagierende Lauge wird durch eiserne Filterpressen filtriert.

Das Filtrat III wird behufs Zerstörung der überschüssigen Soda siedend heiß mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und schließlich mit Natronlauge bis zur Alkalität von 0,01% NaOH versetzt [1]).

Die Konzentration oder Eindampfung der Unterlauge zu Rohglycerin geschieht ganz ausschließlich in Vakuumeindampfapparaten [2]), und zwar, da immerhin größere Mengen Wasser zu verdampfen sind, häufig in Mehrkörperapparaten [3]). Einen solchen Mehrkörperapparat stellt Fig. 28 dar.

Die Einrichtung dieses Apparates ist der Hauptsache nach dieselbe wie bei den Apparaten zur Eindampfung von Glycerinwasser der Autoklavenspaltung. Da jedoch die Unterlauge während des Eindampfens Salz abscheidet, so muß dafür gesorgt werden, daß dieses von Zeit zu Zeit entfernt werden kann, ohne den Betrieb zu unterbrechen. Zu diesem Zweck sind unter den Eindampfkörpern zylindrische Gefäße mit Siebboden, sog. Nutschen, angebracht. Während des Eindampfens ist die Verbindung des oberen Eindampfkörpers mit der Nutsche geöffnet. Das Salz, welches sich ausscheidet, fällt infolge seiner Schwere in die Nutsche und sammelt sich dort auf dem Siebboden an. Ist die Nutsche ziemlich mit Salz gefüllt, was durch Schaulöcher festgestellt werden kann, so schließt man das Ventil zwischen Nutsche und Verdampfkörper und läßt Luft in den oberen Teil der Nutsche eintreten, während der unter dem Siebboden liegende Teil der Nutsche durch ein Rohr mit dem Verdampfkörper verbunden bleibt. Da letzterer unter Vakuum steht, drückt der Luftdruck die Flüssigkeit durch das Salz hindurch in den oberen Körper. Das Salz wird nun mit Dampf gedeckt und das Glycerin daraus ausgewaschen.

Da diese Auswaschung nicht immer vollständig erfolgt, wird das Salz meist noch in eine Zentrifuge [4]) gefüllt und dort noch einmal mit Wasser ausgewaschen. Auch wird in einigen Fabriken so gearbeitet, daß das Salz direkt aus der Nutsche ohne vorheriges Decken mit Dampf in die Zentrifuge genommen und ausgewaschen wird. Die Zentrifuge liefert das Salz ganz trocken und mit höchstens $^1/_4$% Glyceringehalt [5]).

---

1) Eine ausführliche Beschreibung der dazugehörigen Apparatur s. Seifens.-Ztg. 1921, Nr. 15, 19; ferner Seifens.-Ztg. 1907, Nr. 26, 27, 28. Eine weitere Zusammenstellung s. R. Krings, Seifens.-Ztg. 1927, 742, 758, 786, 837, 858, auch Deite-Kellner, „Das Glycerin", S. 194 bis 226. — 2) Über einige Schwierigkeiten bei Laugenverdampfungsapparaten vgl. Gerber, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 1065; Keutgen, ibid. 112, 1273. — 3) Einzelne Techniker ziehen allerdings einfache Vakuumapparate den Mehrkörperapparaten bei der Unterlaugeneindampfung vor, da die meisten Unterlaugen beim Eindampfen stark schäumen. Durch Überschäumen gelangt Glycerin aus dem ersten Körper in den Heizkörper des zweiten Verdampfkörpers und kann dann mit den von dort abgepumpten Brüden verlorengehen. Allenfalls läßt man, solange die Lauge verdünnt ist, in der weiterhin beschriebenen Weise den Abdampf des ersten Körpers in den Heizkörper des zweiten Körpers gehen usw., läßt aber, sobald ein Glyceringehalt von 40 bis 50% erreicht ist, die Körper einfach wirkend für sich allein weiterarbeiten. — 4) Über Zentrifugen vgl. Bd. I, S. 670ff. — 5) Lewkowitsch hat einen Vakuumeindampfer für Unter-

Nach dem englischen Patent 14750/1910[1]) von Lever Brs. wird das Glycerin aus dem Salz dadurch ausgewaschen, daß man das Konzentrat des vorhergehenden Verdampfkörpers vor der Überführung in den nächsten Verdampfkörper durch das Salz der zu letzterem gehörigen Nutsche filtriert.

Bei neueren Anlagen wird das Salz nicht im Salzkoffer selbst abgenutscht, sondern in einer besonders offenen Filternutsche, die mit einem der Vakuumkörper in Verbindung steht.

Wenn die Temperatur in dem Vakuumapparat ca. 120° C erreicht hat, hat das Glycerin die nötige Konzentration und kann abgelassen werden. Ein gutes Unterlaugenrohglycerin sieht hellbraun aus und ist vollständig blank. Es enthält 80 bis 84% Glycerin und höchstens 9 bis 10% Asche.

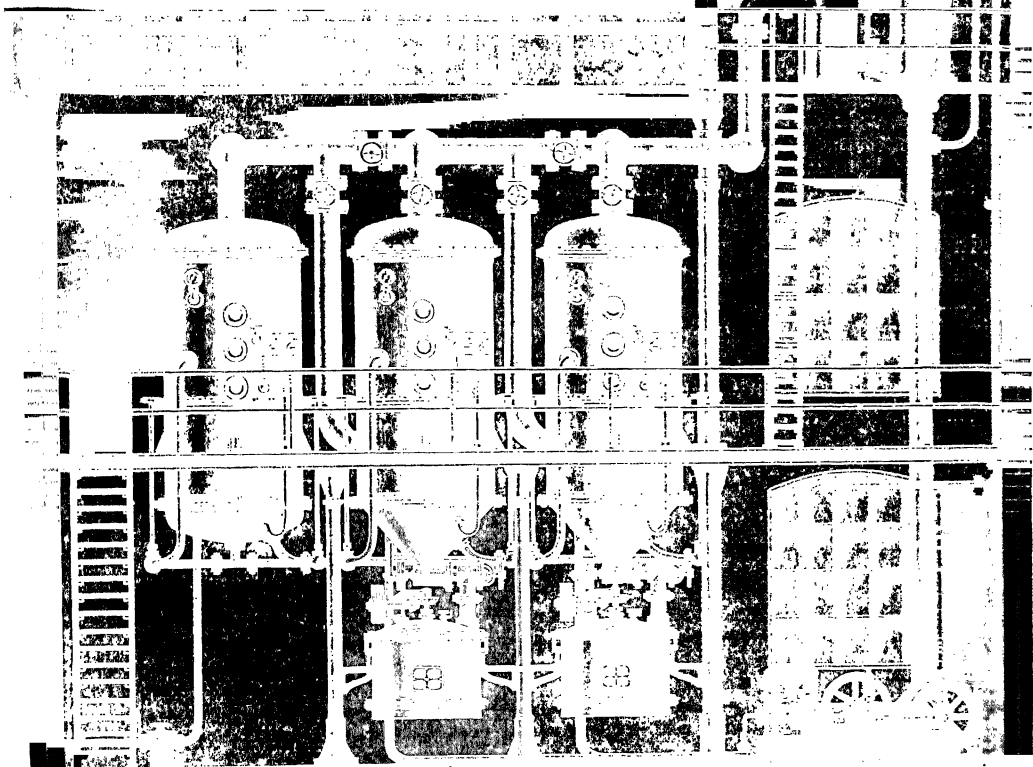



Fig. 28. Triplexapparat für Unterlauge von Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

Beim Eindampfen im Dreikörperapparat läßt man die Lauge im Gegenstrom zum Dampfstrom laufen. Der dritte, an die Kondensation angeschlossene Körper

laugen konstruiert, in welchem die Heizröhren des Röhrenevaporators durch ein mechanisch getriebenes Rühr- und Kratzwerk vor Verstopfung durch Salzinkrustationen geschützt werden. Näheres s. Chemische Technologie und Analyse der Öle usw. Bd. II, S. 700, Braunschweig 1905. Der Apparat wird von John Mc Neil & Co. in Glasgow hergestellt. Nach O. Sachs leisten die größten Evaporatoren etwa $6^1/_2$ tons pro Stunde. — 1) Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 1170.

enthält die frische Lauge und das höchste Vakuum; der erste Körper wird mit Abdampf, der nach Bedarf durch Frischdampf verstärkt wird, beheizt. Die Brüdendämpfe des ersten Körpers gehen in den Heizkörper des zweiten Verdampfungskörpers, die Brüden des zweiten Körpers heizen wiederum den dritten Körper. Die in den dritten Körper eingezogene Frischlauge wird bis zur beginnenden Salzabschiedung eingedampft und dann durch ein Salzfilter in ein Reservoir abgelassen, von wo aus sie in den zweiten Verdampfer eingezogen wird. In diesem scheidet die Lauge die Hauptmenge des Salzes ab und geht wieder durch ein Salzfilter in ein Reservoir, von dem sie dann nach Apparat Nr. 1 übergeführt wird. Diesen letzten Apparat verläßt sie mit 50% Glyceringehalt. Ist dieser Punkt erreicht, so läßt man einen der Verdampfkörper als Einkörperapparat funktionieren und dampft mit Frischdampfheizung auf fertiges Rohglycerin ein.

Feld & Vorstmann, Bendorf am Rhein, empfehlen, bei einem Vakuum von 600 bis 650 mm Hg bis 25° B. mit Abdampf einzudampfen und dann zur Erreichung von 30 bis 34° B. Frischdampf anzuwenden.

Die Zerlegung der Eindampfung in zwei Etappen hat den Vorteil, daß bereits 80% des Salzes während des ersten Abschnittes der Konzentration auf 40 bis 50% „Halbrohglycerin" ausgeschieden werden. Eine wesentliche Inkrustation der Heizkörper findet bis zu diesem Punkte nicht statt. Die Heizkörper können ohne Fertigeindampfen des Halbprodukts durch Auskochen mit frischer Lauge von evtl. angesetztem Salz gereinigt werden.

Nach dem Verfahren von Garrignes (A.P. 774172) wird das Halbrohglycerin nochmals mit schwefelsaurer Tonerde behandelt, filtriert und mit Schwefelsäure so weit angesäuert, daß sämtliche flüchtige Fettsäuren in Freiheit gesetzt und bei der Fertigkonzentration verflüchtigt werden. Dieser Erfolg wird insofern nicht vollständig erreicht, als kleine Fettsäuremengen infolge Veresterung zurückgehalten werden.

Infolgedessen wird das Rohglycerin vor der Destillation schwach alkalisch gemacht, um die aus dem Estern abgespaltene Fettsäure zu binden.

Nach dem D.R.P. 310606 der Billwärder Seifen- und Glycerinfabrik Walter Kraus und von W. H. Hofmann[1]) begnügt man sich nicht mit einem einfachen Alkalizusatz, sondern erhitzt unreine Rohglycerine und Glycerinwässer 10 bis 15 Stunden mit überschüssigem Alkali auf 100 bis 120° C, wobei alle verseifbaren Bestandteile vollkommen verseift und reine Destillate erhalten werden.

Um ein Bild zu geben, wieviel Wasser und Salz beim Eindampfen entfernt werden muß, seien folgende Betriebszahlen angeführt:

31250 kg Unterlauge von 8% Glyceringehalt enthalten 2500 kg Glycerin 100proz. Zu entfernen waren 5650 kg Salz, 1875 kg organische Substanzen und 20625 kg Wasser. Erhalten wurden 3100 kg Rohglycerin von 80% Reingehalt. Zur Gewinnung von 100 kg 80proz. Laugenglycerin, auch 8proz. Unterlauge, wird der Kohlenverbrauch im Einkörpervakuum auf 130 kg, im Zweikörperapparat auf 70 kg geschätzt[2]). Zur Gewinnung von 100 kg Rohglycerin (80proz.) aus $3^1/_2$ bis 4proz. Unterlauge werden im Einkörperapparat 180 bis 220 kg Kohle, im Duplexapparat 100 bis 120 kg Kohle für erforderlich gehalten[3]).

Trotz der durch Verbesserung der Spaltmittel erheblich erleichterten und verbesserten Spaltung von Ölen und Fetten hat sich die Verseifung von Neutralfetten keineswegs verdrängen lassen. Verglichen mit der Bewegung zu Vorkriegszeiten hat letztere sogar wieder erheblich dadurch an Boden gewonnen, daß das kaufende Publikum heute an die Qualität der erzeugten Seifen, hauptsächlich, was die Farbe der Seife angeht, erhöhte Anforderungen stellt. Es werden heute wieder fast sämtliche guten Toilette- und Haushaltseifen aus Neutralfetten gesotten. Andererseits ist es durch erhebliche Verbesserungen der Glyceringewinnungsverfahren aus Seifenunterlaugen gelungen, die darin enthaltenen Glycerinmengen

1) Seifenfabrikant 1920, **40**, 167. — 2) Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 380. Über spez. Wärme von Glycerinlaugen vgl. Seifenfabrikant 1902, **22**, 1153. — 3) Seifens.-Ztg. 1911, **38**, 55.

in äußerst rentabler Weise zu gewinnen. Das so erzeugte Glycerin ist, falls I a Fette versotten werden, dem Saponifikatglycerin durchaus gleichwertig. Der Gehalt von 10% Kochsalz stört beim Destillieren in einer modernen Destillationsanlage kaum, maßgebend ist dafür hauptsächlich der Gehalt an organischem Rückstand. Dieser läßt sich jedoch, falls die Arbeitsverfahren von Spezialfirmen richtig angewandt werden, ohne Schwierigkeiten innerhalb der von den B.S.S./I.S.M.-Bedingungen gesetzten Höchstgrenze halten. Bei Arbeiten mit einer modernen Verdampfstation für Unterlauge sind Schwierigkeiten durch das Gewerbesalz nicht zu befürchten. Das Salz wird vielmehr vollkommen trocken, mit einem Gehalt von maximal 3% Glycerin ohne Unterbrechung der Verdampfung aus dem Verdampfer entfernt. Es ist völlig sauber und nahezu schneeweiß, so daß es ohne weiteres zum Aussalzen weiterer Sude in den Betrieb zurückgehen kann. Durch Zentrifugieren und Decken mit gereinigter Unterlauge und Wasser läßt sich der Glyceringehalt des Salzes auf ca. 0,5%

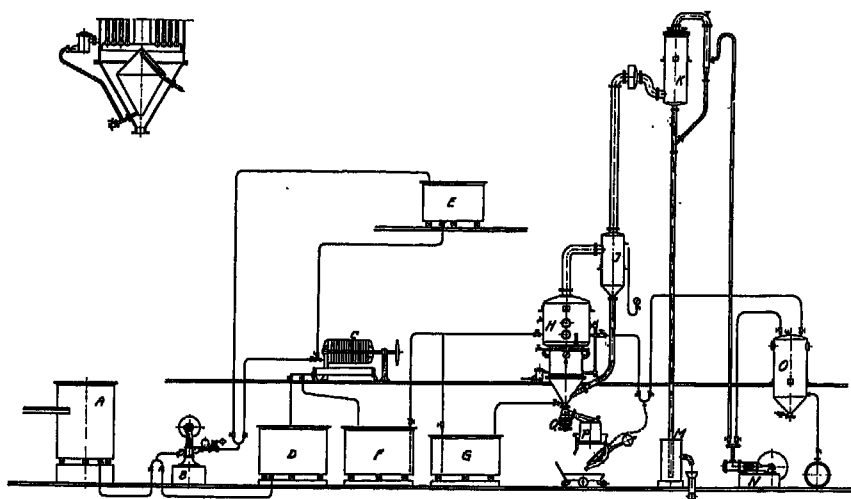



Fig. 29.

herunterdrücken. Ein Festbrennen des Salzes an den Heizrohren ist bei regulärem Betrieb nicht zu befürchten, da es kontinuierlich in die Nutsche hinunterfällt.

In Fig. 29 ist eine Reinigungs- und Eindampfstation einer Anlage zur Gewinnung von Rohglycerin aus Unterlauge, nach dem System „Feld & Vorstmann“, Bendorf/Rh., wiedergegeben.

Die erkaltete, möglichst seifenfreie Unterlauge wird in den Kochbottich *A* gepumpt. Nach Neutralisation mit Säure und sorgfältigster Ausfällung der Seifen-, Eiweiß-, Leim- und Harzsubstanzen mit schwefelsaurer Tonerde bei ca. 80° wird die heiße Lauge durch die mit Sicherheitsventil versehene Pumpe *B* nach der Filterpresse *C* gedrückt. Der trübe Vorlauf läuft nach *A* zurück, das klare Filtrat nach *D*. Bei guten Laugen ist das Filtrat nahezu wasserhell. Im Behälter *D* wird die Lauge einer zweiten Behandlung mit Soda oder Ätznatron unterworfen, um den Überschuß an Tonerde zur Ausfällung zu bringen. Darauf wird wieder durch *B* nach dem Freifallbehälter *E* gepumpt, von wo sie der Filterpresse zuläuft. Der trübe Vorlauf geht nach *D* zurück, das klare, meist hellgelb gefärbte Filtrat nach *F*. Die gereinigte Lauge wird von hier durch das im Eindampfapparat herrschende Vakuum selbsttätig eingezogen. Die Behälter *A*, *D* und *F* sind mit geschlossener Heizschlange und mit Rührschlange versehen.

Die Eindampfstation besteht aus dem Vakuumdämpfer *H* mit Kolbenventil *Q* und Nutschfilter *P*, dem Zwischenkondensator *J* und dem barometrischen Kondensator *K*

mit Abfalltopf *M*. Die Vakuumpumpe *N* sorgt für Entfernung der Luft aus dem System. *O* ist ein geschlossener Behälter zur Aufnahme des fertigen Rohglycerins, aus welchem dieses direkt als marktfähige Ware in Fässer abgeführt wird.

Die in den Verdampfapparat (D.R.P. 449216) eingezogene Lauge wird durch den auf die Heizrohre blasenden Dampf in heftiges Sieden versetzt, wobei die Verdampfung durch rasche Zirkulation der siedenden Lauge wesentlich unterstützt wird.

Das verdampfte Wasser strömt durch den unter der Decke des Verdampfers angebrachten Prellbleche hindurch nach dem Zwischenkondensator *J*. Bedingt durch eine Richtungsänderung des Brüdens mit gleichzeitiger Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit fallen mechanisch mitgerissene Unterlaugentröpfchen nach unten und laufen in den Verdampfer zurück. Der Brüden steigt nach oben und wird im Kaskadenkondensator durch das herabrieselnde Kühlwasser kondensiert. Kondensat und Kühlwasser laufen gemeinsam durch den Abfalltopf *M* nach dem Kanal weg.

Das während des Eindampfens auskrystallisierende Salz fällt bei geöffnetem Kolbenventil *Q* kontinuierlich in das Nutschfilter *P* (D.R.P. 452514). Ungefähr alle 4 Stunden wird dieses durch Schließen von *Q* vom Verdampfer abgesperrt. Das Salz-Laugengemisch wird durch Dampf von der Lauge, die nach dem Verdampfer zurückgedrückt wird, befreit und getrocknet. Nach Öffnen des Lufthähnchens wird durch einen einzigen Handgriff der Boden der Nutsche gelöst, so daß das Salz selbsttätig in eine Karre oder dgl. fällt. Nach Abbürsten des in der Nutsche befindlichen Tuchfilters wird diese wieder durch einen Hebeldruck geschlossen und ist so zur Aufnahme weiterer Salzmengen bereit. Das fertige Rohglycerin wird durch die Nutsche *P* hindurch nach *O* filtriert. Dabei wird alles grobe Salz durch das Filter in *P* zurückgehalten. Zur Kontrolle des Verdampfungsvorgangs ist der Verdampfer mit Schaugläsern, Laugenstandglas, Themometer, Manometer und Lufthahn versehen. Der Heizdampf strömt durch eine Ringleitung mit Ventilen zu.

Sehr wirtschaftlich ist die Verwendung von Abdampf, doch sollte dieser mindestens 1 at haben. Zur Kontrolle der Luftleere dient das Vakuumeter am Zwischenkondensator *J*. Das Vakuum der warmen Apparatur beträgt 70 bis 72 cm Hg.

Eine Fabrikanlage zur Verarbeitung von Unterlaugen zeigt Tafel III.

In einer längeren Ausführung bespricht W. E. Sanger[1]) die Zusammensetzung der Unterlauge, die Anforderungen an Unterlaugen-Rohglycerin, die Reinigung durch einfache und durch doppelte Behandlung der Unterlaugen, die Verdampfung der gereinigten Laugen, die Heizkörper, die Arbeitsweise einer Anlage von einfacher Wirkung, die Füllung der Salzkessel, die Trocknung und Entfernung des Salzes, die Konzentration, die Vorteile der Verdampfung im Vakuum und die Verhütung von Verlusten und Beseitigung von Störungen.

Weiterhin bespricht W. E. Sanger[2]) die Verdampferzubehöre, Verlustquellen, das Arbeiten mit einem Zweikörperapparat, die schädliche Steigerung des Vakuums, die Zirkulation von einer Mindestmenge von Wasser und auch die Berechnung der Menge von Kühlwasser.

Im nachstehenden ist eine Rentabilitätsberechnung von der Firma Feld & Vorstmann, Bendorf a. Rh., für die von ihnen in Betrieb gesetzten Anlagen aufgestellt[3]).

In 8 Stunden werden 4000 kg Unterlauge mit 7% Glycerin eingedampft. Jährlich 300 Arbeitstage.

Unkosten:		
	1 Arbeiter M. 5.60 in 8 Stunden	
	1 Hilfsarbeiter M. 4.40 in 8 Stunden, jährlich	M. 3000,—
	Dampfverbrauch pro Jahr	„ 10600,—
	Chemikalienverbrauch pro Jahr	„ 7000,—
	Verwaltungskosten, Steuern, Reparaturen, Amortisation, Verzinsung (200% der Lohnsumme)	„ 6000,—
		M. 26600,—

1) W. E. Sanger, Soap Gazette and Perfumer 1922, **24**, 339, 342, 375, 378, 408, 410; auch Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, Nr. 16 u. 17. — 2) W. E. Sanger, Chem. and Met. Engin. **29**, Nr. 11; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 1 u. 2. — 3) Zur Berechnung des Rohglycerin-Verkaufswertes dient der niedrigste Preis 1927. Abzusetzen vom Reingewinn ist der Preis, den der Seifensieder durch Verkauf der Unterlauge erzielen würde. Der Wert des anfallenden Gewerbesalzes ist in obiger Kalkulation nicht berücksichtigt.

Jährliche Rohglycerinmenge nach Abzug der Betriebsverluste = 80000 kg.
Bei einem Preis von M. 80,— für 100 kg Rohglycerin ergibt das an Einnahmen . . . . M. 64000,—
Abzüglich Unkosten . . . . „ 26600,—
Jährlicher Reingewinn . . . . M. 37400,—

VII. Das Gärungsglycerin.

Von Helene Japhé.

Als während des großen Krieges in den Ländern der Mittelmächte Fette und Öle aller Art sehr knapp wurden, war dementsprechend eine Gewinnung des Glycerins nach einer der genannten Methoden nur mehr in sehr beschränktem Umfange möglich. Andererseits war der Bedarf an Glycerin für Heereszwecke gewaltig. Es war daher von besonders großer Bedeutung, daß es gelang, eine an sich bekannte, technisch aber nicht ausgenutzte Methode so auszugestalten, daß sie die Hauptquelle für das im Kriege erzeugte Glycerin wurde. Es wurden schließlich mehr als 1000 t Glycerin nach diesem Verfahren gewonnen.

Gärungs- oder Zuckerglycerin[1]) wird erhalten bei der alkoholischen Gärung von Zucker oder zuckerreicher Melasse, indem der Gärprozeß durch Zusatz alkalisch reagierender Salze so geleitet wird, daß die Glycerinausbeute, die bei der normalen, d. h. schwach sauren oder neutralen Gärung etwa 3% des angewandten Zuckers beträgt, auf Kosten des gleichzeitig entstehenden Alkohols auf etwa den 8- bis 10fachen Betrag gesteigert wird. Als besonders geeignet für die Steigerung der Glycerinbildung hat sich Natriumsulfit erwiesen, dessen Wirksamkeit jedoch nicht ausschließlich auf der alkalischen Reaktion seiner wässerigen Lösung beruht, sondern, wie Neuberg[2]) und seine Mitarbeiter zeigen konnten, hauptsächlich auf seiner chemischen Reaktionsfähigkeit mit einem bei der alkoholischen Gärung auftretenden Zwischenprodukt.

Neuberg hat gezeigt, daß Brenztraubensäure durch die die Hefe begleitende Carboxylase mit großer Geschwindigkeit zu Acetaldehyd und Kohlendioxyd abgebaut wird. Andererseits konnte er während des Gärvorganges Acetaldehyd nachweisen und ihn durch Bindung an Natriumsulfit festhalten. Mit steigendem Zusatz von Natriumsulfit steigt die Bildung von Acetaldehyd und in gleichem Maße auch die Bildung von Glycerin, während die Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd abnimmt. Weiter konnte Neuberg zeigen, daß bei der normalen Gärung entstehender Acetaldehyd unter dem Einfluß der Hefefermente zu Alkohol reduziert wird.

Die Rolle des Sulfits besteht also darin, daß einmal der Acetaldehyd „abgefangen" wird, dann aber auch darin, daß durch das Sulfit Milchsäure- und andere in dem alkalischen Gärungsmedium gut gedeihende Bakterien vernichtet werden, die sowohl einen großen Teil des Zuckers auffressen wie auch das Glycerin stark verunreinigen würden. Hierzu kommt eine für die Glycerinbildung günstige spezifische Wirkung des Sulfits.

Wenn auch die Neubergsche Anschauung bis jetzt nur in ihren letzten Stufen bewiesen werden konnte, so gibt sie doch eine gute Vorstellung über den verwickelten Gärungschemismus und erklärt vor allem die starke Steigerung der Glycerin-

1) In Deutschland „Protol", in Österreich „Fermentol" genannt. — 2) C. Neuberg und Ed. Färber, Biochem. Ztschr. 1916, 78, 238; C. Neuberg und E. Reinfurth, ebenda 89, 365; 1918, 92, 234. — Zusammenfassende Darstellung: M. Ehrlich, Die Gewinnung des Glycerins durch Gärung. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 161, 178.

bildung bei Zusatz von Natriumsulfit. In Wirklichkeit verlaufen beide Reaktionen nebeneinander her, so daß auch bei der reinen Sulfitgärung noch beträchtliche Mengen von Alkohol entstehen.

Ganz unabhängig von den Arbeiten Neubergs haben sich Connstein und Lüdecke[1]) vom Gesichtspunkt der technischen Gewinnung von Glycerin um das Gärungsproblem erfolgreich bemüht. Auch sie erkannten den entscheidenden Einfluß alkalisch reagierender Salze, besonders aber von Natriumsulfit bei der Zuckergärung, und stellten fest, daß mit steigendem Zusatz von Sulfit die Ausbeute an Acetaldehyd und Glycerin proportional ansteigt, während sich Kohlendioxyd- und Alkoholbildung umgekehrt proportional verhalten. Allerdings ist es praktisch nicht möglich, die Glycerinausbeute durch steigenden Sulfitzusatz beliebig zu steigern. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, nicht mehr als 40% des zu vergärenden Zuckers an Sulfit zuzusetzen, weil sonst der Gärungsvorgang zu sehr verzögert wird.

Schematisch gestaltet sich der Fabrikationsvorgang folgendermaßen:

Zu der Lösung von 1 kg Zucker in 10 l Wasser werden 100 g Hefe, 400 g Natriumsulfit und einige für die Hefe erforderliche Nährsalze, nämlich 1 g Pottasche, 5 g Dinatriumphosphat, 6 g Magnesiumphosphat und 7 g Ammoniumphosphat gegeben und gut durchgeschüttelt. Gärtemperatur: 30 bis 35° C, Gärdauer: 48 bis 80 Stunden. Am Auftreten von Kohlensäureblasen und an der Temperatursteigerung ist das Einsetzen der Gärung erkennbar, aus dem Ausbleiben der Reduktionsprobe mit Fehlingscher Lösung das Verschwinden des Zuckers und die Beendigung der Gärung festzustellen. Durch Filtration bzw. Absitzenlassen wird die Flüssigkeit von der Hefe getrennt und das Filtrat der Destillation unterworfen, wobei Alkohol und Acetaldehyd übergehen, welche in geeigneten Fraktionierkolonnen ohne Schwierigkeit quantitativ getrennt werden können. Die zurückbleibende Flüssigkeit, die sog. „entgeistete" Schlempe, wird durch geeignete Fällungsmittel (Chlorcalcium und Kalk) vom Sulfit befreit und filtriert. Der Kalküberschuß wird mit Soda beseitigt. Ein weiterer Teil von Salzen scheidet sich beim Eindampfen der Schlempe im Vakuum ab und wird durch Abschleudern gewonnen. Es hinterbleibt nunmehr ein Rohglycerin, welches normalerweise einen Glyceringehalt von 70%, einen Sulfataschegehalt von 20% aufweist. Die Hefe wird einer „Reinigungsgärung" unterworfen, um sie einem neuen Gäransatz nutzbar zu machen. Aus dem abfallenden Calciumsulfit wird durch doppelten Umsatz mit Soda Natriumsulfit wiedergewonnen.

Die Ausbeute der Gärung beträgt auf 1000 g Zucker (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15.

	Glycerin	Kohlensäure	Acetaldehyd	Alkohol
Connstein-Lüdecke . .	300	50	420	230
Zerner	238	134	366	280
Betriebszahlen	230/267	85/100	—	200/255

Der Glyceringehalt des im Großbetriebe fertiggestellten Rohprotols schwankte naturgemäß ziemlich beträchtlich (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16.

	Nach dem O.W. (Oxydationswert)	Nach dem J.W. (Jodidwert)
Der Glyceringehalt betrug durchschnittlich . . .	56,9%	51,5%
Sulfataschegehalt im Durchschnitt	26,6%	
Dichte im Durchschnitt	1,386	

1) D.R.P. 298593 (jetzt erloschen) der Vereinigten Chem. Werke A.-G., Charlottenburg. Seifenfabrikant 1919, 310; Ber. dt. Chem. Ges. 1919, **52**, 1385/91; Chem. Centralbl. 1919, IV, 461; Naturwissenschaften **7**, 403/05; Seifenfabrikant 1919, **39**, 310/11; Ztschr. d. Ver. dt. Zuckerind. 1919, 352; Umschau 1919, **23**, 625/27; vgl. Erw. Schrenk, „Die Gewinnung des Glycerins durch Gärung und ihre theoretischen Grundlagen." Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, **40**, 49.

Die chemischen Destillationsausbeuten richten sich nach der Güte bzw. der Reinheit des Rohprotols. Je unreiner das Ausgangsmaterial, desto größer die Destillationsverluste. Nach dem Jodidwert berechnet betrug in einem Großbetriebe die Destillationsausbeute durchschnittlich 86,5% des angewandten Glycerins. Im Destillationsrückstand bleiben, berechnet nach dem Oxydationswert, 11%, nach dem Jodidwert 3% Glycerin im Durchschnitt.

Das Gärglycerinverfahren arbeitet nur dann gleichmäßig gut, wenn der Gärungsprozeß und die darauf folgende Reinigung sorgsamst überwacht werden. Peinlichste Sauberkeit in der Gärführung ist Vorbedingung für einen normalen Gärverlauf. Der häufig beobachtete Gehalt an Trimethylenglykol in Zuckerglycerin ist als anormaler Bestandteil anzusehen. Er dürfte seinen Ursprung in einer sekundären Zersetzung des Glycerins durch Fäulnisbakterien haben.

Eine weitere Quelle für fehlerhafte Rohprotolfabrikation liegt in der unvollkommen durchgeführten Reinigung der entgeisteten Schlempe. Nur sorgfältigste Betriebskontrolle führt zu hochwertigem Rohglycerin und verhindert bei der darauf folgenden Destillation die sonst unvermeidlichen Verluste.

Das Verfahren zur Gewinnung von Gärungsglycerin war von Connstein und Lüdecke schon 1914 ausgearbeitet[1]). Es hat mit dem Wiedereintritt normaler Verhältnisse nach dem Kriege vorläufig seine praktische Bedeutung verloren. Eine Konkurrenz mit den Glyceringewinnungsverfahren aus Fetten wird es nur bei außerordentlich hohen Fettpreisen mit Erfolg aufnehmen können, oder aber dann, wenn einmal das Problem der Fettsäuregewinnung aus Rohpetroleum bzw. Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen derart Gestalt angenommen haben wird, daß die Fettspaltungsindustrie ernstlich in Gefahr ist und infolgedessen Glycerinmangel eintreten sollte. Vorläufig kann das Gärungsverfahren bestenfalls als Glycerinpreisregulator angesehen werden. Eine ähnliche Auffassung vertritt (im Gegensatz zu den Vereinigten Chem. Werken A.-G., Charlottenburg) auch Th. Kroeber, Chem.-Ztg. 1928, **52**, 222, der daselbst einige neuere Verbesserungen des Verfahrens kritisch bespricht.

Auch auf andere Weise hat man das bei der normalen Alkoholgärung als Nebenprodukt in der Schlempe anfallende Glycerin zu gewinnen versucht. Einige Verfahren wurden schon anläßlich der Besprechung der Reinigungsmethoden stark verunreinigter Glycerinwässer erwähnt[2]).

Guinard und Watrigant[3]) wollen aus Kornschlempe und Rübenmelasse je nach ihrer Herkunft Glycerin und Fettstoffe oder Glycerin und Betain abscheiden. Dazu wird die Schlempe zunächst eingedampft, danach mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen Fettlösungsmittel behandelt. Zur Gewinnung und Isolierung der in der Schlempe enthaltenen Bernsteinsäure wird die dann in Gegenwart einer Erdalkalibase mit Ferrihydrat und Ferrisalz gefällt.

Unter den eingehaltenen Arbeitsbedingungen ist das Glycerin nicht löslich. Der Rückstand wird nun mit heißem Amylalkohol ausgelaugt. Glycerin geht in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen fast vollständig ab.

Das Verfahren von Watrigant Frères[4]) bezweckt die Gewinnung von Glycerin aus Kornschlempe und Melasseschlempe. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schlempe zunächst einer weitgehenden Trocknung unterworfen wird.

In der neuesten Zeit soll die Eastern Alcohol Corporation[5]) ein Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus den Rückständen der Alkoholfabrikation ausgearbeitet haben, das es möglich machen soll, das Glycerin in solchen Mengen und so billig zu gewinnen, daß seine Anwendbarkeit unbegrenzt sein wird.

---

1) Verbesserung der Gärbedingungen bezwecken Vorschläge von Koch, D.R.P. 331694 und 338734, die in der Hauptsache auf Verdünnung bzw. Entfernung des Alkohols beruhen. — 2) Siehe S. 88. — 3) D.R.P. 253573. — 4) D.R.P. 263354. — 5) Seifens.-Ztg. 1927, Nr. 29, 548.

VIII. Vergleich zwischen den einzelnen Fettspaltungs- bzw. Glyceringewinnungs-Verfahren.

Von C. H. Keutgen.

Wenn eine Entscheidung gefällt werden soll, welches von den verschiedenen beschriebenen Spaltverfahren das beste sei, so ergibt sich, daß keines derselben als unter allen Umständen bestes gelten kann. Jede der geschilderten Spaltmethoden hat ihre Vorzüge und ebenso auch ihre Nachteile. Über diese Vorzüge und Nachteile wurde in den Fachblättern eifrig diskutiert, besonders über deren Eignung für die Seifenfabriken, seitdem sich in diesen die Fettspaltung allgemein eingebürgert hat[1]).

Die Vor- und Nachteile sollen im nachstehenden besprochen werden. Oft hängt es von den besonderen Verhältnissen und Bedingungen des einzelnen Betriebes ab, welches Spaltverfahren als das geeignetste zu betrachten ist. Bei den folgenden Besprechungen ist im allgemeinen, falls nicht anders besonders erwähnt, die Verarbeitung normaler Fette und Öle mit normalem Glyceringehalt vorausgesetzt.

a) Das Autoklavenverfahren.

Diese älteste Fettspaltungsmethode hat in den letzten Jahren einigermaßen an Boden verloren, denn die Anschaffungskosten eines Autoklaven sind außerordentlich hoch[2]) und auch diejenigen der übrigen dazu gehörigen Apparate keineswegs gering, wie dies schon aus der Aufstellung betreffend Kalkulation des Autoklavenverfahrens hervorgeht. Zudem sind die Gesamtbetriebskosten relativ hoch, wenn nicht mindestens 750 bis 1500 t jährlich gespalten werden.

Die Höhe der Betriebskosten werden bedingt durch die hohen Abschreibungs- und Kapitalverzinsungsspesen, und auch die ziemlich häufigen Reparaturen der ausgebleiten Behälter tragen zu den hohen Betriebskosten bei.

Es wird allgemein behauptet, die Autoklavenmethode bedinge ein besonders sorgfältiges Arbeiten, und zwar auch, was die Vorreinigung anbetrifft. Dem ist entgegenzuhalten, daß auch bei den anderen Methoden ein ebenso sorgfältiges Arbeiten und eine gründliche, sachgemäße Vorreinigung der Fette Vorbedingung zu einer erfolgreichen, befriedigenden Spaltung ist. Ist bei der Reaktivspaltung z. B. ein

1) Über Vorteile der Autoklavenspaltung vgl. Seifens.-Ztg. 1907, 34, 780 bis 781; über fermentative Fettspaltung ibid. 1907, 54, 778; über Twitchellspaltverfahren ibid. S. 779; ferner Seifenfabrikant 1905, 34, 1241; über das Krekitzverfahren Seifens.-Ztg. 1907, 25, 1030 u. 1032. Daneben finden sich, besonders über die Autoklavenspaltung, zahlreiche Artikel in früheren Jahrgängen der Fachblätter. Von Interesse sind die zahlreichen Polemiken des Vertreters der „Société générale Belge" mit Befürwortern anderer Fettspaltungssysteme im „Seifenfabrikant" und der „Seifensiederzeitung". Neuere Diskussionen über die verschiedenen Spaltmethoden: Seifenfabrikant 1912, 543; ibid. 1914, 385, 393, 437, 721; Seifens.-Ztg. 1915, 168; ibid. 1916, 171; über vergleichende Untersuchungen der Spalter von Ubbelohde u. Roederer, Seifenfabrikant 1918, 425, 449. Eine Polemik über Twitchell und Autoklavenverfahren zwischen Béla Lach u. C. Krah siehe Chem. Umschau 1919, Nr. 9, 118; ibid. 1919, 203, 226; ibid. 1920, 66; ibid. 92. Ferner G. Knigge, Seifens.-Ztg. 1920, Nr. 40; Knigge, Ztschr. dt. Fett- u. Öl-Ind. 1920, Nr. 39, 603; Keutgen, Seifens.-Ztg. 1924, 277; A. Contardi, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 15, 227 (aus Giornale di chimica industr. es applic. VII, 6); D. J., Seifens.-Ztg. 1926, 731; K. Müller, ibid. 1926, 780; O. Steiner, ibid. 1927, 121; Deite-Kellner, „Das Glycerin" 1923, 173 bis 175. — 2) Ein kupferner Autoklav für eine jeweilige Füllung von 2500 kg Fett stellt sich zur Zeit (Februar 1928) auf rd. RM. 20000,—, ein solcher aus Stahlguß mit kupferner Auskleidung auf rd. RM. 9900,—, ein Autoklav gleicher Größe aus Stahlguß, ungefüttert, auf RM. 7500,—.

Fett nicht gut vorgereinigt, so leidet die Spaltung darunter mindestens ebensosehr wie bei der Autoklavenspaltung. Bei letzterer erreicht man bei minderen, ungenügend vorgereinigten Fetten sogar noch eher eine hohe Spaltung als bei der Reaktivspaltung. Dies ist mitunter ohne Vermehrung des Spaltmittels, allein durch Erhöhung des Druckes zu erreichen.

Vorteile der Autoklavenmethode sind u. a. die exakte Arbeit, reineres, leichter zu reinigendes Glycerinwasser und, vorausgesetzt daß man reine Fette verarbeitet, nicht über 6 bis 8 at geht und die Spaltungsdauer nicht unnötigerweise ausdehnt, helle Fettsäuren. Wenn auch die Farbe der mittels der Reaktivspaltung erhaltenen Fettsäuren nur wenig derjenigen der Autoklavenfettsäuren nachsteht, so ist doch die der letzteren zweifellos eine bessere. Wesentlich heller sind allerdings die bei der enzymatischen Spaltung erhaltenen Fettsäuren.

Ein weiterer Vorzug des Autoklavenverfahrens besteht in der kurzen Dauer der Operation. Innerhalb 24 Stunden kann man 2 Spaltungen durchführen. In Seifenfabriken kann man den Betrieb auch forcieren und dreimal innerhalb 24 Stunden spalten, wenn man sich mit Spaltungen von nur 85 bis 88% begnügt. Auf keinen Fall ist man bei dem Autoklavenverfahren gezwungen, die Nacht zur Hilfe zu nehmen.

Ferner hat die Autoklavenmethode den Vorzug, daß Fabriken, welche die abgespaltenen Fettsäuren destillieren wollen, sie auch dann, wenn der Spaltungsgrad nicht über 94 bis 95% zu bringen ist, vor der Destillation nicht unbedingt acidifizieren müssen. Mit den neuzeitlich verbesserten Vakuumdestillationsapparaten kann man Rohfettsäuren mit 5 bis 6% und mehr Neutralfett destillieren, ohne befürchten zu müssen, daß die Qualität der destillierten Fettsäure leidet und das im Blasenrückstand verbleibende Neutralfett sich zersetzt, selbst wenn man recht weit abdestilliert. Den Destillationsrückstand, welcher ein dunkles, teerartiges Aussehen hat und bis zu 45 und mehr Prozent Neutralfett enthält, kann man im Autoklaven einer Nachspaltung unterziehen und dabei Spaltungen von 90 bis 93% erreichen und die erhaltenen Fettsäuren destillieren. Ein solcher Blasenrückstand ist mit keinem Reaktiv zu spalten, wenigstens nicht über etwa 40%, was gleichbedeutend mit Undestillierbarkeit ist. Man muß also Fettsäuren aus Reaktivspaltungen vor der Destillation unbedingt acidifizieren, da man den Blasenrückstand mit Reaktiv nicht spalten kann und deshalb mit einer untragbar hohen Pechausbeute zu rechnen hätte.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man bei der Autoklavenspaltung auch bei Verarbeitung minderer Fette, wenn diese gut vorgereinigt sind, den Spaltmittelzusatz nicht zu erhöhen und die Spaltdauer nicht oder nur wenig zu verlängern braucht. Die Spaltkosten bleiben sich demnach für reine und minderwertige Materialien nahezu gleich. Dies ist bei der Reaktivspaltung nicht der Fall, denn bei dieser ist, verarbeitet man schlechtere Fette oder Öle, ein erhöhter und manchmal sogar ein reichlich erhöhter Reaktiv- und Schwefelsäurezusatz erforderlich, so daß die Spaltkosten entsprechend steigen.

Die aufgezählten Vorteile sind sehr beachtenswert; sie werden jedoch nur in besonderen Ausnahmefällen den Nachteil der hohen Anschaffungskosten ausgleichen können.

b) Das Twitchell- oder Reaktivverfahren.

Infolge verschiedener Verbesserungen hat sich das sog. Twitchellverfahren immer mehr einführen können. Die Verbesserungen bestehen in erster Linie darin, daß man bei Anwendung der neuen Spalter, von denen der Kontaktspalter von

Petrow zweifellos die weiteste Verbreitung hat, wesentlich hellere Fettsäuren erhält, als es mittels des alten Twitchellreaktivs möglich war, und nicht zum wenigsten darin, daß man die Spaltung durch Zugabe größerer Mengen Reaktivs forcieren kann, besonders was die Abkürzung der Spaltdauer anbelangt.

Der Hauptvorteil des Twitchellverfahrens liegt in den niedrigen Anschaffungskosten der erforderlichen Apparatur und in dem Umstande, daß man sehr große Mengen Fett auf einmal spalten kann. Da die neuen Reaktive eine Spaltung in verbleiten oder mit Kupferblech ausgekleideten Behältern zulassen, sind Ansätze von 75000 kg und höher in einem Spaltgefäß möglich, was bei den früher gebrauchten Holzbottichen ausgeschlossen war.

Die Kosten von Reaktivspaltanlagen für verschiedene Spaltmengen, wie sie für die jetzige Zeit (März 1928) gelten, gehen aus der folgenden Aufstellung hervor:

	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Jedesmalige Spaltmenge	2000	2500	3000	5000	7500	10000	20000
	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.
Kosten der Anlage	3800	4100	4300	5600	8000	9200	13000

Die Preise verstehen sich nicht nur für die sämtlichen Behälter usw., sondern einschließlich Montage, Schlangen und Armaturen. Rechnet man für „Allgemeines", wie z. B. bauliche und ähnliche Unkosten, wie sie bei jeder Aufstellung von Neuanlagen unvermeidlich sind, 15% hinzu, so bleiben die Gesamtkosten immer noch innerhalb erschwinglicher Grenzen. Spaltanlagen für 2500 bzw. 5000 kg kosten demnach 4715 bzw. 6440 RM. Die angegebenen Anlagekosten wurden als Durchschnitt mehrerer eingeforderter Angebote ermittelt.

Auf die Rentabilitätsberechnung wirken diese geringen Anlagekosten günstig, da nur eine geringe Abschreibungs- und Verzinsungsquote einzustellen ist.

Eine Kalkulation, ungefähr nach dem oben angegebenen Schema[1]) zusammengestellt, ergibt für eine jährliche Spaltung von 500 t folgendes Resultat, wobei noch ein Betrag von 5% der Anlagekosten (auf je 100 kg Fett berechnet) für Versicherung, Steuern, soziale Abgaben, Generalia usw. und noch die Kosten des für die Vorreinigung der Fette benötigten Dampfes hinzugenommen wurden.

Berechnung der Spaltkosten je 100 kg Fett nach dem Twitchellverfahren unter Zugrundelegung einer jährlichen Verarbeitung von 500000 kg Fett normaler, reiner Qualität:

1. Kontaktspalter $^1/_2$% = $^1/_2$ kg zu 80 Pf. per kg . . . . = RM. 0,40
2. Schwefelsäure $1^1/_2$% = $1^1/_2$ kg zu 10 Pf. per kg (für Vorreinigung und Spaltung). . . . . = „ 0,15
3. Dampfverbrauch
   25% für Vorreinigung
   75% für Spaltung
   100% = 100 kg Dampf
   = 14 kg Kohle zu RM. 2,50 je 100 kg . . . . = „ 0,35
4. Bariumcarbonat ca. 500 g zu 40 Pf. je 1 kg . . . . = „ 0,20
5. Arbeitslohn: Vorreinigung und Spaltung, 7 Stunden je 80 Pf. . . . . . . = „ 0,56
6. Amortisation zu 10% (Kosten der Anlage rd. RM. 6500) . . . . = „ 0,13
7. Verzinsung des Kapitals zu 5% . . . . = „ 0,07
8. Versicherung, soziale Abgaben, Steuern, Generalia usw. zu 5% . . . . = „ 0,07

RM. 1,93

Die Gesamtspaltkosten je 100 kg Fett stellen sich also bei Zugrundelegung der jetzigen Preise (März 1928) auf 1,93 RM., während sie sich bei der Autoklavenspaltung bei einer jährlichen Verarbeitung ähnlicher Größe (600 t) auf 2,79 RM.

1) S. 58.

stellen[1]). Die wirtschaftliche Überlegenheit des Twitchellverfahrens über die Autoklavenmethode ist also bei der Verarbeitung reiner normaler Fette klar ersichtlich.

Wird aber minderwertiges Material gespalten, so daß der Schwefelsäureverbrauch auf 2% und derjenige an Reaktiv auf 1% gesteigert werden muß, so erhöhen sich die Spaltkosten um 5 bzw. 40 Pf., so daß sie sich dann auf 2,38 RM. belaufen. Hier ist der Vorsprung der Twitchellmethode schon geringer. Geben die verarbeiteten minderen Fette so dunkle Fettsäuren, daß diese destilliert werden müssen, wodurch die Zwischenschaltung eine Acidifikation erfordlich wird, so verschiebt sich das Bild noch mehr zugunsten des Autoklavenverfahrens, denn wie oben[2]) gezeigt wurde, ist bei diesem eine Acidifikation nicht unbedingt erforderlich. Es kommen dann zu den aufgezählten Spesen noch die Abschreibungs- und Verzinsungsquoten usw. für die Acidifikationsanlage hinzu, welche mit 20 Pf. je 100 kg Fett nicht zu hoch berechnet sind.

Werden ganz minderwertige Fette, wie z. B. schlechte Trane, geringe Extraktions- und Abfallstoffe usw. gespalten, so daß man 2% Reaktiv benötigt und auch den Schwefelsäurezusatz erhöhen muß, so erhöhen sich die Spaltkosten um abermals rd. 45 Pf. auf 2,83 RM., stehen also so hoch wie diejenigen der Autoklavenspaltung, bei welcher, wie bereits ausgeführt wurde, die Spaltkosten für reine und minderwertigere Fette nahezu gleich sind. Es kämen zu dem Betrage von 2,83 RM. die Abschreibungs- und anderen Kosten der Acidifikation hinzu.

Das Reaktivverfahren bietet also vor dem Autoklavenverfahren keinen wirtschaftlichen Vorteil mehr, wenn minderwertige bis ganz schlechte Fette gespalten werden. Bei derartigem Rohmaterial ergibt die Autoklavenmethode auch sicherer hohe Spaltungen.

Für Stearinfabriken hat das Twitchellverfahren dann einen nicht ganz zu vernachlässigenden Nachteil, wenn das Reaktiv Unverseifbares enthält. Sowohl der russische als auch der amerikanische Kontaktspalter enthalten durchschnittlich 35% Unverseifbares. Wird z. B. ein Extraktionsknochen- oder ähnliches Fett mit 1% Kontaktreaktiv gespalten, so enthalten die Fettsäuren allein hieraus rd. 0,4% Unverseifbares, das abgepreßte Olein aber schon rd. 0,8%, was gewiß dann nicht zu vernachlässigen ist, wenn das verarbeitete Material schon an für sich Unverseifbares enthielt, oder wenn sich etwa bei mangelhafter Destillation solches bildet.

Ein weiterer Nachteil des Reaktivverfahrens besteht darin, daß der Betrieb auch nachts durchgeht. Dies ist jedoch nicht so erheblich, denn man kann es ganz gut so einteilen, daß nachts nur gekocht wird, daß also eigentliche Arbeitsmanipulationen, wie Füllen, Ablassen, Reaktivzusetzen u. dgl., nachts nicht vorgenommen werden müssen. Ist ein Dampfkessel mit genügendem Reservedampfraum oder ein Wärme- oder Dampfspeicher vorhanden, so kann der ganze Spaltprozeß nachts unbeobachtet bleiben.

Die angeführten, verhältnismäßig geringen Nachteile der Reaktivmethode fallen gegenüber den großen Vorteilen nicht ins Gewicht, zumal mit den neueren Reaktiven auch ein Forcieren der Spaltung möglich ist, so daß ein Spaltgefäß 4- bis 5mal, unter besonders günstigen Umständen sogar 6mal in der Woche chargiert werden kann, während man sich früher mit drei Spaltungen wöchentlich begnügen mußte. Daß hierdurch die Abschreibungsquote günstig beeinflußt wird, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden.

---

1) S. 41. — 2) S. 28.

c) Die fermentative Spaltung.

Da bei dieser Methode bei sehr niedriger Temperatur gearbeitet wird, ist eine Dunkelfärbung der Fettsäuren ausgeschlossen, und in der Tat sind die erhaltenen Fettsäuren von ebenso reiner Farbe, wie sie das Neutralfett hatte. Die Fettsäuren lassen sich für beste Toiletteseifen verwenden. Eine weitere Folge ist der sehr geringe Dampfverbrauch. Die Methode ist leicht auszuführen, und die Apparatur ist einfach.

Diesen Vorteilen stehen einige Nachteile gegenüber, welche den Wert des Verfahrens stark beeinträchtigen. Die sog. Mittelschicht, welche nach der Spaltung zurückbleibt, ist ziemlich fettsäurehaltig. Wenn diese Fettsäuren auch mittels Zentrifugieren bis auf wenige Prozente abgeschleudert werden können, so bleibt doch der unangenehme Umstand, daß zwar in Fabriken, welche selbst Seife erzeugen, die im Rückstand bleibende Fettsäure durch direkte Verseifung verwertet werden kann, während dies bei Fabriken, welche die Fettsäuren verkaufen, nicht möglich ist.

Ein weiterer Nachteil ist der, daß die höchste zulässige Temperatur während der Spaltung 42° C ist, so daß Fette mit einem höheren Fettsäuretiter, z. B. Talg und Palmöl ohne Zumischung eines Öles oder Fettes, dessen Fettsäuren einen niedrigeren Erstarrungspunkt haben, nicht gut zu spalten sind.

Das Glycerinwasser ist schwieriger zu reinigen, als es bei anderen Spaltmethoden der Fall ist, da es aus dem Ferment herrührende Eiweißstoffe enthält. Bei sorgfältiger Reinigung des Spaltwässer, welche in ähnlicher Weise wie bei der Twitchellspaltung durchzuführen ist, erhält man aber doch ein Rohglycerin, das allen handelsüblichen Anforderungen entspricht.

Die Spaltkosten sind im Vergleich zu denen anderer Spaltverfahren hoch. Nach einer von Altenburg und Hoyer veröffentlichten Aufstellung[1]) berechnen sich die Spaltspesen bei einer wöchentlichen Spaltung von 20000 kg folgendermaßen:

7% = 1400 kg Ferment zu RM. 1,— per 1 kg	= RM.	1400,—
0,2% = 40 kg Mangansulfat zu RM. 45,— je 100 kg	= „	18,—
0,3% = 60 kg Schwefelsäure zu RM. 8,— je 100 kg	= „	4,80
Ansetz- und Trennungskosten: d. s. 250 kg Steinkohle zu RM. 2,20 je 100 kg und 33 Lohnstunden zu RM. 0,62.	= „	20,45
	RM.	1443,25
Hiervon ab 532 kg Ricinusölfettsäure (etwa 38% von 1400 kg Ferment) zum Durchschnittswert von Sojaöl zu RM. 80,— je 100 kg	= „	425,60
Die Spaltkosten für 20000 kg	= RM.	1017,65

Mithin belaufen sie sich für 100 kg auf rd. RM. 5,10.

Hierin sind Beträge für Amortisation, Verzinsung, Versicherung, Generalia usw. nicht inbegriffen.

Das fermentative Verfahren arbeitet leider reichlich teuer, ein Umstand, welcher seiner weiteren Einführung hinderlich ist.

d) Das Krebitzverfahren.

Ein eigentliches Spaltverfahren stellt diese Methode nicht vor, da keine Fettsäuren gewonnen werden. Es ist ein verbessertes Kalkverseifungsverfahren. Nach dem Patent von Bottaro[2]) wird zwar die Kalkseife mittels schwefliger Säure zersetzt unter Abscheidung der Fettsäure. Der Wert dieses Verfahrens ist fraglich, zumal es Schwierigkeiten bietet, die letzten Reste Kalkseife vollends zu zersetzen.

Als Vorzüge des Krebitzverfahrens sind zu rühmen: Die Möglichkeit, es lediglich in eisernen Apparaten vorzunehmen, die sehr gute Farbe der Seifen und die

1) Seifens.-Ztg. 1925, Nr. 8, 156; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, Nr. 7, 84. — 2) D.R.P. 211962.

leichte Reinigung des Glycerinwassers. Eine Verbesserung des Verfahrens besteht darin, daß man nunmehr auch den Kalkschlamm, welcher bei der Verarbeitung nur von Kernfetten entsteht, vollkommen auswaschen kann, wenn man ihm etwas Leimfett- oder Harzseife zusetzt[1]). Das ganze Verfahren muß mit größter Sorgfalt ausgeübt und jede Manipulation aufmerksamst beobachtet und kontrolliert werden, was besonders das Umsetzen der Kalkseife und das Auswaschen des Kalkschlammes anbetrifft, da sonst Verluste entstehen, welche die Rentabilität des Verfahrens in Frage stellen.

Lästig ist die Beseitigung des abfallenden Kalkschlammes. Wenn richtig gearbeitet wird, so erhält man ihn nicht als Brei, sondern als ziemlich festen Kuchen, in welcher Form er eher verwertbar ist.

Die Seifen sind, wie gesagt, von bester Farbe und eignen sich vorzüglich zur Anfertigung von Grundseifen für pillierte Toiletteseifen.

e) Die Gewinnung von Glycerin aus Unterlaugen.

Diese muß zum Vergleich mit herangezogen werden, da die Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Glycerin aus Unterlaugen so verbessert wurden, daß die Rentabilität der Fettspaltung nicht unter allen Umständen größer ist. Hierüber fand in den Fachblättern in den letzten Jahren mehrfach ein Meinungsaustausch statt[2]).

Ob Spaltung mit anschließender kohlensaurer Verseifung oder Neutralfettverseifung rentabler ist, hängt in erster Linie von der Marktlage des Glycerins ab und besonders von der jeweiligen Spannung zwischen den Preisen für Saponifikat-Rohglycerin 88 proz. und Unterlaugen-Rohglycerin 80 proz. Folgende Berechnung möge dazu dienen, dies zu illustrieren und um vergleichen zu können, ob es rentabler ist, Neutralfett zu versieden und aus den Unterlaugen das Glycerin zu gewinnen, oder das Fett zu spalten und die Spaltwässer auf Rohglycerin zu verarbeiten.

Es sei angenommen, in beiden Fällen käme ein Fett mit 10% Glycerin zur Verarbeitung.

Bei der Spaltung erhält man 93 bis 96% des im Fett enthaltenen Glycerins in den Spaltwässern, also durchschnittlich 94,5%. Bei der Verarbeitung und Eindampfung der Wässer auf Rohglycerin 88 proz. gehen, nach aus einer großen Anzahl von Betrieben ermittelten Daten und zahlreichen dem Verfasser von anderen Fachleuten mitgeteilten Angaben, durchschnittlich verloren:

in den Filterschlämmen	2,5%
bei der Reinigung	0,5%
während der Konzentration	2,2%
	5,2%

des in den Wässern bzw. 4,91% des im Neutralfett enthaltenen Glycerins. Da bei der Spaltung 5,5% im ungespaltenen Neutralfett zurückbleiben, gehen 4,91 + 5,5 = 10,41% des im Fett enthalten gewesenen Glycerins verloren. Aus 1000 kg Fett mit 10% Glycerin erhält man demnach 100 — 10,41 = 89,59 kg Reinglycerin bzw. rd. 102 kg Saponifikat-Rohglycerin 88 proz.

Bei der direkten Verseifung des Fettes mit Natronlauge erhält man im besten Falle 85% des im Fette enthaltenen Glycerins in der Unterlauge, man hat

1) D.R.P. 355492 vom 22. IV. 1920. — 2) K. Müller, Seifens.-Ztg. 1926, Nr. 45, 780; O. Steiner, ibid. 1927, Nr. 7, 121; Krings, ibid. 1927, Nr. 39, 742 und Nr. 41, 786; Grosser, ibid. 1927, Nr. 40, 764, Nr. 44, 837, und Nr. 46, 897; Keutgen, ibid. 1927, Nr. 44, 837, Nr. 45, 858, Nr. 46, 875; Löffl, ibid. 1927, Nr. 44, 838, Nr. 46, 898; Cazafura, ibid. 1928, Nr. 13, 115, Nr. 14, 126.

also einen Verlust von 15%. Viele erfahrene Fachmänner geben an, daß 15 bis 20% und mehr des Glycerins in der Seife bleiben, trotz wiederholten Aussalzens.

Bei der Weiterverarbeitung der Unterlaugen gehen von dem in diesen enthaltenen Glycerin noch verloren:

in den Filterschlämmen	3,00%
bei der Reinigung	0,50%
im Gewerbesalz	1,50%
während der Konzentration . . .	2,60%
	7,60%

bzw. 6,46% des im Fett enthalten gewesenen Glycerins.

Es gehen mithin verloren 15 + 6,46 = 21,46%, so daß man aus 1000 kg Fett mit 10% Glycerin 100 — 21,46 = 78,54 kg Reinglycerin bzw. 98,2% Unterlaugen-Rohglycerin 80proz. erhält.

Man erzielt also bei sorgfältiger Arbeit, um es zu wiederholen, bei der Spaltung 102 kg Saponifikatglycerin 88proz. und bei der Neutralfettverseifung 98,2 kg Unterlaugenglycerin 90proz.

Derzeit (Anfang März 1928) sind die Preise für Saponifikatglycerin 71 RM., für Unterlaugenglycerin 57 RM. je 100 kg, die Spannung ist demnach nur 14 RM.

Die Rechnung ist nun die folgende:

102 kg Saponifikatglycerin zu RM. 71 je 100 kg	= RM. 72,42
Hiervon ab Spaltungskosten je 1000 kg Fett[1])	= „ 20,00
	RM. 52,42
Dazu der Nutzen der kohlensauren Verseifung	= „ 12,00
	RM. 64,42
98,2 kg Unterlaugenglycerin zu RM. 57 je 100 kg	= „ 55,97
Mehrerlös je 1000 kg Fett bei Spaltung	= RM. 8,45

Ein Nutzen von nur rd. 85 Pf. je 100 kg Fett ist jedenfalls nur bescheiden.

Anfang November 1927 lagen die Verhältnisse anders, die Preisspannung war 20 RM. je 100 kg; Saponifikatglycerin kostete 109 RM. je 100 kg, und Unterlaugenglycerin kostete 89 RM. je 100 kg.

Die Rechnung war damals:

102 kg Saponifikatglycerin zu RM. 109 je 100 kg	= RM. 111,18
Hiervon ab Spaltungskosten je 1000 kg Fett	= „ 20,00
	RM. 91,18
Dazu Nutzen der kohlensauren Verseifung	= „ 12,00
	RM. 103,18
98,2 kg Unterlaugenglycerin zu RM. 89 je 100 kg	= „ 87,39
Mehrerlös je 1000 kg Fett bei Spaltung	= RM. 15,79

In diesem Falle schneidet die Spaltung besser ab; ein Nutzen von 1,58 RM. je 100 kg Fett ist ein nicht zu vernachlässigender Faktor bei der Rentabilitätsberechnung einer Seifenfabrik.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß das Verarbeiten von Unterlaugen schwieriger ist als dasjenige von Spaltwässern, und daß die Verlustmöglichkeiten bei ersteren weit größer sind, sowohl bei der chemischen Behandlung, als auch während des Eindampfens. In sehr vielen Betrieben werden die Verluste bei der Unterlaugenverarbeitung größer und oft nicht wenig größer sein, als angegeben, und sie werden nur dann innerhalb der angegebenen Grenzen bleiben, wenn die Fabrikation einer ununterbrochenen scharfen Betriebs- und analytischen Kontrolle unterworfen

1) Die Spaltkosten nach dem Twitchellverfahren stellen sich nach der Berechnung S. 102 auf RM. 1,93 je 100 kg Fett.

ist, während dies bei der Spaltung usw. nicht in gleichem Maße erforderlich ist. Hinzugefügt werden muß noch, daß der Kohlenverbrauch bei der Unterlaugenverdampfung auch ein größerer ist, da diese 4 bis 8%, die Spaltwässer dagegen meistens 12 bis 15% Glycerin enthalten.

Die Ablagerung von Salz in den Verdampfkörpern verschlechtert die Wärmeübertragung und erhöht auch den Dampfverbrauch. Der Dampfverbrauch der Spaltung kommt dagegen in Wegfall. Beim Sieden von Kernfetten kommen allerdings verhältnismäßig dünne Unterlaugen zum Eindampfen, wodurch der ebengenannte Vorteil wieder ausgeglichen wird.

Bei geringem Glyceringehalt der zu verarbeitenden Fette kommt eine Spaltung nicht in Frage; es ist dann die Verseifung als Neutralfett und die Gewinnung des Glycerins aus der Unterlauge vorzuziehen. Seit einer Reihe von Jahren ist die Seifenindustrie durch die Knappheit und Verteuerung der Neutralfette gezwungen, vielfach auch Raffinationsrückstände (sog. Saueröle oder Mischölfettsäuren) zu verarbeiten. Diese abfallenden Rohstoffe verlohnen zur Zeit eine Spaltung nicht mehr, enthalten aber noch genug Glycerin, um bei direkter Verseifung Unterlaugen mit 3 bis 4% Glycerin zu ergeben, deren Eindampfung noch lohnend ist. Bei Rohmaterialien, welche neben Neutralfett viel freie Fettsäure enthalten, ist in Erwägung zu ziehen, ob es nicht angebracht ist, eines der neueren Verfahren anzuwenden, welche es ermöglichen, die freie Fettsäure abzudestillieren, ohne daß das zurückbleibende Neutralfett dabei zersetzt wird. Letzteres kann dann entweder als Neutralfett verseift oder gespalten werden usw. In beiden Fällen erhält man konzentriertes Glycerinwasser. Bei solchen Fett- und Fettsäuregemischen, welche von einer Farbe sind, daß sie nicht direkt auf helle Seifen verarbeitet werden können, sondern welche gespalten und deren Fettsäuren destilliert werden müssen, ist die Anwendung eines dieser Verfahren besonders zu empfehlen, denn es werden dann nicht sämtliche freie Fettsäuren als unnötiger Ballast durch die Spaltung mitgeschleppt.

Die Apparatur für die Unterlaugenverdampfung ist teurer als diejenige für Spaltwasserverdampfung. Die Verdampfkörper müssen größer sein, die Salzabscheider verteuern die Apparate, und es kommen noch die Kosten der Zentrifuge hinzu. Andererseits bietet die Möglichkeit, das Salz zum größten Teil wiederzugewinnen, einen Vorteil des Unterlaugenverfahrens.

Zusammenfassung.

Von den wirklichen Spaltverfahren kommen als eigentliche Konkurrenten nur das Autoklaven- und das Reaktivverfahren in Frage. Letzteres wird in den meisten Fällen vorzuziehen sein aus den schon angegebenen Gründen. In welchen Fällen man besser zum Autoklavenverfahren greift, erhellt ebenfalls aus dem oben bezüglich des Autoklaven- und Reaktivverfahrens Gesagten. Hierzu gehört namentlich die Anwendung der Autoklavenspaltung für besonders schwer spaltbare Fette.

Für Fette und Öle, deren Farbe und Geruch es nötig macht, daß ihre Fettsäuren erst destilliert werden müssen, um reine Seifen zu geben, kommt die Neutralfettverseifung nicht in Frage. Für Schmierseifenfabriken ist sie ebenfalls nicht zu empfehlen. Auch das Krebitzverfahren, welches sich sonst für alle Fette eignet, kommt für die Schmierseifenfabrikation nicht in Betracht, weil die Umsetzung der Krebitzschen Kalkseife auf Schmierseife mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Technologie und Analyse des Glycerins.

Nach W. Landsberger in 2. Auflage bearbeitet von Helene Japhé.

In nachfolgendem Abschnitt wird zunächst die Veredelung des Rohglycerins besprochen. Dieselbe erfolgt:

I. Durch Destillation, welche a) bei gewöhnlichem Druck, b) im Vakuum ausgeführt werden kann.

II. Durch Raffination mittels entfärbender Substanzen.

Hieran anschließend werden geschildert:

III. Die Eigenschaften des Glycerins.

IV. Die Verwendung des Glycerins.

V. Die Handelssorten des Glycerins und die analytischen Kriterien derselben.

VI. Die Analyse des Glycerins: a) qualitativer Nachweis, b) quantitative Bestimmung.

VII. Anhangsweise sind die wichtigsten Glycerinersatzmittel besprochen.

I. Glycerinreinigung durch Destillation[1].

a) Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Das nach irgendeinem der früher geschilderten Verfahren gewonnene Rohglycerin wird in den Glycerinraffinerien einer weiteren Reinigung unterworfen, und zwar in der Regel mit Hilfe der Destillation.

Nur für ganz kurze Zeit konnte sich ein Verfahren halten, das zwar nur noch historisches Interesse hat, immerhin aber interessant genug erscheint, um hier kurz genannt zu werden. Anfänglich reinigte man das Glycerin der Stearinfabriken durch Krystallisation[2]), indem man es filtrierte, in Blechgefäßen auf ca. 0° abkühlte und mit einem Glycerinkrystall impfte. Das Glycerin krystallisierte in schönen rhombischen Krystallen, die man von der anhaftenden Mutterlauge durch Zentrifugieren trennte. Durch Schmelzen der erhaltenen Krystalle bei ca. 20° und Wiederholen der Operationen gelangte man zu einem verhältnismäßig reinen und fast farblosen Glycerin.

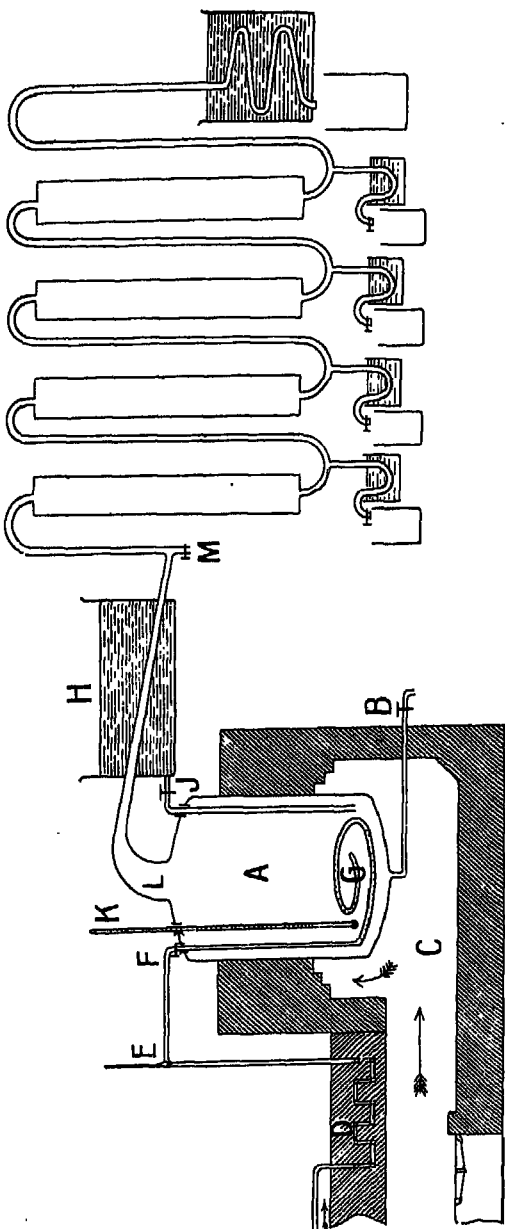
---

1) Vgl. auch O. Heller, Seifenfabrikant 1911, 352, 395; G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1910, 1059, 1114; G. Moore, daselbst 1910, 1167, 1203; B. Lach, daselbst 1913, 262. – 2) Vgl. Wagners Jahresbericht 1867, 13; 1873, 19, 444; Abel, Bull. soc. chim. Paris 1872, 390.

Dieses Verfahren, welches kurze Zeit in der Stearin- und Glycerinfabrik von Sarg & Co., Liesing bei Wien, in Anwendung war, wurde durch die Destillation des Glycerins mit überhitztem Wasserdampf vollkommen verdrängt.

Fig. 30. Schema einer Glycerindestillationsanlage.

Erhitzt man Glycerin auf seinen Siedepunkt, so beobachtet man, daß die Glycerindämpfe äußerst schwer flüchtig sind und infolgedessen die Destillation sehr langsam vor sich geht[1]). Diesem Übelstande suchte man unter anderem dadurch abzuhelfen, daß man das Glycerin in einem Luftstrom destillierte[2]). Allein die starke Zersetzung des Glycerins, welche schon bei der Destillation ohne Luftstrom in beträchtlichem Maße stattfindet und sich durch Auftreten des Acroleingeruches[3]) zu erkennen gibt, machte die Darstellung reinen Glycerins nach dieser Methode unmöglich. Ersetzt man jedoch die Luft durch überhitzten Wasserdampf und vermeidet nach Möglichkeit eine Überhitzung des Glycerins durch direkte Feuerung, so geht die Destillation sehr flott und ohne nennenswerte Bildung von Acrolein vor sich.

F. Wilson und G. Payne von der Firma Price's Patent Candle Co., London, hatten sich bereits im Jahre 1855 ein Verfahren zur Destillation von Glycerin mit überhitztem Wasserdampf schützen lassen. Diese Methode brachte für die Glycerinindustrie eine grundlegende Umwälzung, indem sie die Herstellung von Glycerin von bisher unerreichter Güte ermöglichte. Das Glycerin der Firma Price's Patent Candle Co., London, wie auch später (1866) dasjenige der von C. Deite geleiteten Potsdamer

1) Über Dampftension des Glycerins vgl. Bd. I, S. 88 (1. Aufl.). — 2) D.R.P. 71000 von Jaffé u. Darmstaedter: Die Destillation beginnt bei 120° und ist bei 170 bis 180° flott; vgl. auch Fischers Jahresbericht 1893, 39, 1085. — 3) Über Acrolein vgl. Bd. I, S. 188.

Stearinfabrik und (1867) das der Firma F. A. Sarg's Sohn & Co., Liesing bei Wien, welche völlig unabhängig voneinander nach den gleichen Verfahren arbeiteten, galten lange Zeit hindurch als die besten auf dem Weltmarkt[1]).

Die Einrichtung einer einfachen Destillationsanlage mit überhitztem Wasserdampf soll an Hand der nachfolgenden schematischen Zeichnung (Fig. 30) erläutert werden.

Die Destillierblase (*A*) (Kupfer, Schmiede- oder Gußeisen) ist am unteren Ende mit einem Ablaßstutzen (*B*) versehen. Geheizt wird die Blase durch eine direkte Feuerung (*C*). Der im Dampfüberhitzer (*D*) überhitzte Dampf (Temperaturmessung durch Thermometer [*E*]) gelangt durch das Ventil (*F*) in die Blase und tritt aus dem Dampfverteiler (*G*) in das Glycerin, welches aus dem Füllreservoir (*H*) durch Hahn (*I*) in die Blase läuft. Das Thermometer (*K*) zeigt die Temperatur des Blaseninhaltes an. Die aus dem helmartig erweiterten Rohr (*L*) entweichenden Dämpfe wärmen zweckmäßig das in dem Füllbehälter befindliche Glycerin an. Das bis zum Austritt aus dem Rohre (*L*) gebildete Kondensat kann durch das Rohr (*M*) abgelassen werden. Zur weiteren Kühlung der Dämpfe dienen 5 bis 6 hintereinandergeschaltete Kupferkühler, an deren unterem Ende heberförmig aufgebogene Rohre angebracht sind, durch die das Destillat am besten in kupferne Gefäße abgelassen wird.

Man läßt das vorher angewärmte und (zweckmäßig) neutralisierte Rohglycerin aus dem Füllbehälter (*H*) in die Blase (*A*) laufen und heizt darauf die Blase und den Überhitzer an. Den Dampf läßt man mit einem geringen Überdruck in die Blase eintreten. Man heizt nun so, daß der Dampf vor Eintritt in die Blase eine Temperatur von 260 bis 290° und der Blaseninhalt eine solche von 200 bis 220° aufweist[2]).

Zu Beginn der Destillation sammelt sich in den Vorlagen nur Wasser, bald wird jedoch in den ersten Vorlagen das Kondensat immer glycerinhaltiger. Ist die Destillation flott im Gange, so kann man aus der ersten Vorlage ein nur noch etwa 10% Wasser enthaltendes Glycerin (28° Bé) ablassen. In den folgenden Vorlagen wird das Glycerin immer dünner. Im Kondensat der letzten Vorlage dürfen nur noch Spuren von Glycerin vorhanden sein.

Bei einer derartigen Anlage wäre es unvorteilhaft, jede Füllung für sich abzudestillieren. Man läßt vielmehr, wenn einmal die Destillation im Gange ist, durch geeignete Stellung des Hahnes (*J*) Glycerin **kontinuierlich**, in dem Maße wie es verdampft, in die Blase nachfließen. Man erhöht hierdurch die Leistungsfähigkeit der Apparate, spart an Arbeitslohn und Heizmaterial und erhält schönere Produkte. Gegen Schluß einer Destillation sind Zersetzungen unvermeidlich, die sich durch eine stärkere Gelbfärbung des Destillats, Auftreten von Acrolein, welches dem Glycerin einen unangenehmen Geruch verleiht, und Stärkerwerden der Chlorreaktion des sich in der ersten Vorlage ansammelnden Destillates zu erkennen geben. Man fängt deshalb die letzten Anteile einer Füllung gesondert auf. Nach Beendigung der Destillation läßt man den **Destillationsrückstand** (Goudron), der eine äußerst zähflüssige Masse darstellt, durch den Auslaufhahn (*B*) ab. Auf die Verarbeitung und Verwendung des Rückstandes wird später eingegangen werden.

Die gewonnenen Destillate werden in besonderen Vakuumapparaten, die den früher beschriebenen entsprechen, auf etwa 29 bis 30° Bé (Dichte 1,24 bis 1,25) eingedampft und zur Erzeugung von chemisch reinem Glycerin einer zweiten Destillation unterworfen. Eine in der Praxis für Konzentration von destilliertem

1) Nach „Glycerinfabrikation" von Feld & Vorstmann, Bendorf a. Rh., 2. Aufl., 1867; E.P. 301 aus dem Jahre 1855; vgl. auch C. Deite, Zur Geschichte der Glycerinfabrikation, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, **40**, 757. — 2) B. Lach destilliert bei 180 bis 200° bei einem Vakuum von 70 cm. Seifens.-Ztg. 191, **3**, 262.

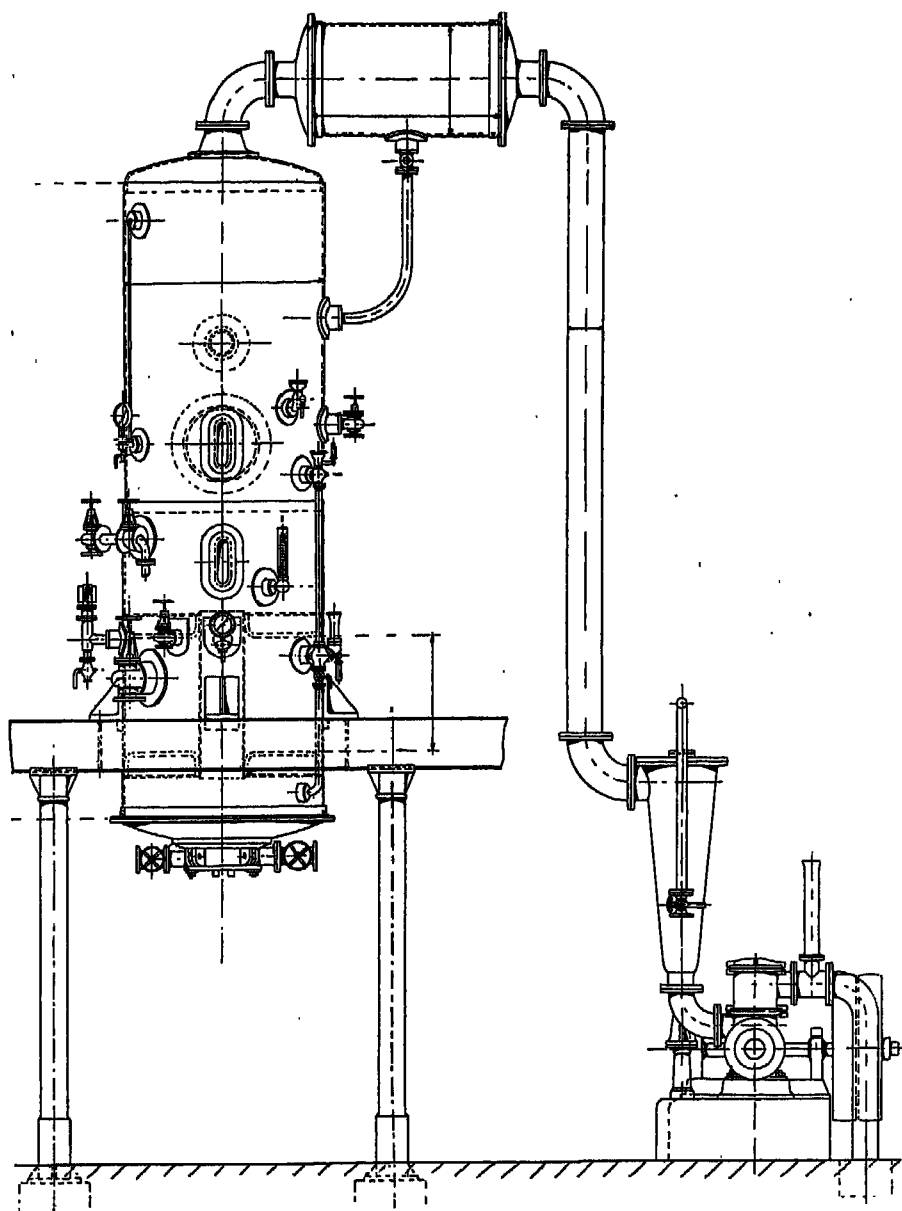



Fig. 31. Vakuumanlage zur Konzentration von destilliertem Glycerin.

Glycerin vielfach bewährte Vakuum-Konzentrationsanlage der Firma Wegelin & Hübner ist nachstehend (Fig. 31) wiedergegeben. Die zylindrische Form des Verdampfkörpers hat sich vorteilhafter erwiesen als die früher verwendete Kugelform.

Um das destillierte Glycerin vollkommen blank und glänzend zu erhalten, behandelt man es am besten im heißen Zustande durch inniges Verrühren mit

einer guten Entfärbungskohle[1]) und unterwirft es nachher einer sorgfältigen Filtration durch eine hölzerne Filterpresse[2]).

Hat das nach der Behandlung mit Entfärbungskohle filtrierte Glycerin noch einen schwachen gelblichen Stich, so kann man es durch Zusatz von Spuren von Alkaliblau oder Methylviolett schönen. Da Gelb und Blau Komplementärfarben sind, so verschwindet durch den Färbevorgang der gelbe Stich. Einen durch Zusatz von blauen Farbstoffen auftretenden grünen Schein kann man dann noch durch Zusatz von sehr wenig Fuchsin beseitigen.

Ein Zusatz von Farbstoffen zu Glycerin gibt sich jedoch in den meisten Fällen durch Einbuße an Glanz zu erkennen. Stark gefärbtes Glycerin sieht in dicker Schicht nicht mehr vollkommen wasserhell aus, sondern gleicht einem Glycerin, dem eine Spur Tinte beigemischt ist. Auch beobachtet man häufig, daß bei längerem Stehenlassen derartig gefärbter Glycerine, besonders im Tageslicht, je nachdem der eine oder der andere zugesetzte Farbstoff durch Reduktions- bzw. Oxydationswirkungen mehr oder weniger verändert wird, die ursprüngliche gelbe oder eine zur Entfärbung hinzugesetzte Farbe auftritt. Das Schönen von chemisch reinem Glycerin für pharmazeutische Zwecke ist im Deutschen Arzneibuch untersagt In den seltensten Fällen dürften daher chemisch reine Glycerine noch Schönungsmittel enthalten[3]).

Mit dieser Anlage arbeitet man unter Einhaltung des oben an Hand der schematischen Zeichnung beschriebenen Arbeitsganges.

b) Vakuumdestillation.

Die Destillation des Glycerins unter atmosphärischem Druck ist wohl heute in der Technik allgemein aufgegeben, da man bedeutend bessere Resultate

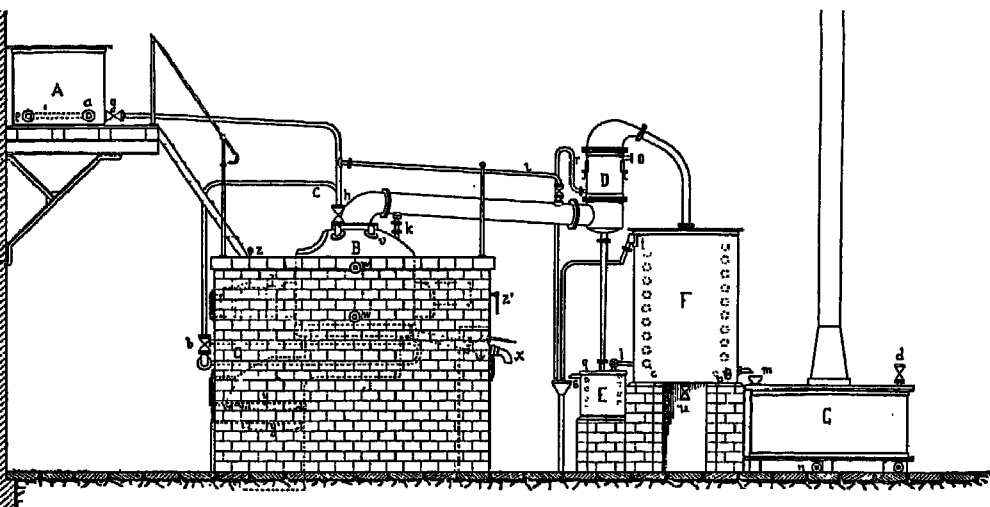



Fig. 32. Glycerindestillationsanlage nach Lach.

1) Vgl. S. 30. — 2) Eine ausführliche Abhandlung über Filterpressen findet sich in Bd. I, S. 685. Über Bleichung mit Kohle und anderen absorbierenden Bleichmitteln vgl. im übrigen auch Bd. I, S. 722. — 3) Nach Lach verraten sich „geschönte" Glycerine durch Anfärben des weißen Filtrierpapiers beim Filtrieren. Seifens.-Ztg. 1913, 263.

bei der Destillation im Vakuum erzielt, die zuerst von Armandy (1882) angewendet wurde. Erstens kann nämlich die Destillation bei niedrigerer Temperatur vorgenommen werden, und infolgedessen ist die Zersetzung des Glycerins eine wesentlich geringere. Zweitens können die Destillate in höherer Konzentration bei vielen Systemen sogar von vornherein völlig wasserfrei erhalten werden. Drittens geht die Destillation erheblich schneller vorwärts und gestaltet sich daher viel gewinnbringender.

Die Ausrüstung einer Destillationsanlage mit besonderen Vorrichtungen zur Erzeugung von Vakuum erhöht natürlich die Anlagekosten nicht unwesentlich, weshalb Béla Lach versucht hat, durch eine Spezialkonstruktion die Leistungsfähigkeit einer ohne spezielle Vakuumapparate arbeitenden Anlage so zu erhöhen, daß mit derselben ein sehr rasches Arbeiten ermöglicht und ein sehr günstiger Destillationseffekt erreicht wird. Dieser wird nach Angaben von Béla Lach[1]) durch folgende Maßnahmen erzielt:

1. Durch Anwendung eines autodynamischen Rührwerks in der Destillationsblase, wodurch das Glycerin zur raschen Verdampfung gebracht werden soll;

2. durch eine Vorrichtung, um die schweren und trägen Glycerindämpfe in dem Übersteigrohr rasch vorwärts in den Kühler zu treiben;

3. durch eine sehr energische Kühlung, welche die Dämpfe in dem Kühler so schnell zur Kondensation bringt, daß sich in diesem ganz selbsttätig ein lokal begrenztes Vakuum bildet, welches die Glycerindämpfe aus der Blase ansaugt, bevor der Druckausgleich mit der äußeren Atmosphäre zum Ablauf gelangt.

Nebenstehende Abbildung (Fig. 32) gibt das Schema einer derartigen Anlage wieder. Der Kühler gestattet das Auffangen von zwei Fraktionen, von welcher die erste Fraktion fertiges konzentriertes Glycerin ergeben soll, während die zweite Fraktion in eine Konzentrationspfanne (*G*) läuft und hier mittels geschlossener Dampfschlange fertig konzentriert wird. Bei größeren Betrieben empfiehlt es sich, die Destillate in kupfernen Vakuumapparaten einzudampfen. Der Apparat wird von der Firma Krackhardts Nachfolger in Brünn gebaut.

Wohl fast alle Glycerinfabriken von Bedeutung destillieren aber heute wegen der obenerwähnten Vorteile nur unter Verwendung eines hohen Vakuums. Die Systeme sind jedoch sehr verschiedenartig; es sollen nur die wichtigsten und gebräuchlichsten hier beschrieben werden[2]).

Der Destillierapparat von Heckmann[3]) (D.R.P. 61547) ist nachfolgend (Fig. 33) abgebildet.

In das in der eingemauerten und mit gewöhnlicher Unterfeuerung versehenen Destillierblase (*A*) befindliche Glycerin wird überhitzter Dampf von etwa 200 bis 300° eingeleitet[4]). Die Glycerindämpfe treten durch das Rohr (*B*) in eine Kühlvorlage (*C*), welche analog den Kolonnen eines Dephlegmators zur Alkoholrektifikation gebaut ist, und die mit einer Dampfheizvorrichtung (*D*) ausgestattet ist, um das Gefäß (*C*) auf einer Temperatur von etwa 80° zu erhalten, damit in dem kondensierten Glycerin etwa enthaltenes Wasser wieder verdampft. Die Dämpfe steigen durch eine Anzahl Etagen (*EE*), welche über *C* angeordnet und mit Dampfdurchtrittsstutzen (*FF*), Glocken (*GG*) und Überlaufrohr (*HH*) ausgestattet sind, und müssen so die kondensierte und sich in den einzelnen Etagen ansammelnde Glycerinflüssigkeit durchströmen, während diese von oben nach unten durch die Auslaufrohre von einer Etage in die andere läuft. Da sie auf diesem Wege mit den

1) B. Lach, Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1907. S. 53. — 2) Vgl. auch G. Hauser, Schilderung der in der Technik jetzt üblichen Verfahren, Seifens.-Ztg. 37, 1059 bis 1061, 1114 bis 1116; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1960; vgl. H. B. Schmidt und O. T. Jösslin, A.P. 705712 v. 29. VII. 1902, welche eine rotierende Destillierblase vorschlagen. — 3) Vgl. auch Fischers Jahresbericht 1892, 38, 610. — 4) Bei stark schäumenden Rohmaterialien empfiehlt Heckmann, eine Vorrichtung zum Niederschlagen des Schaumes anzubringen.

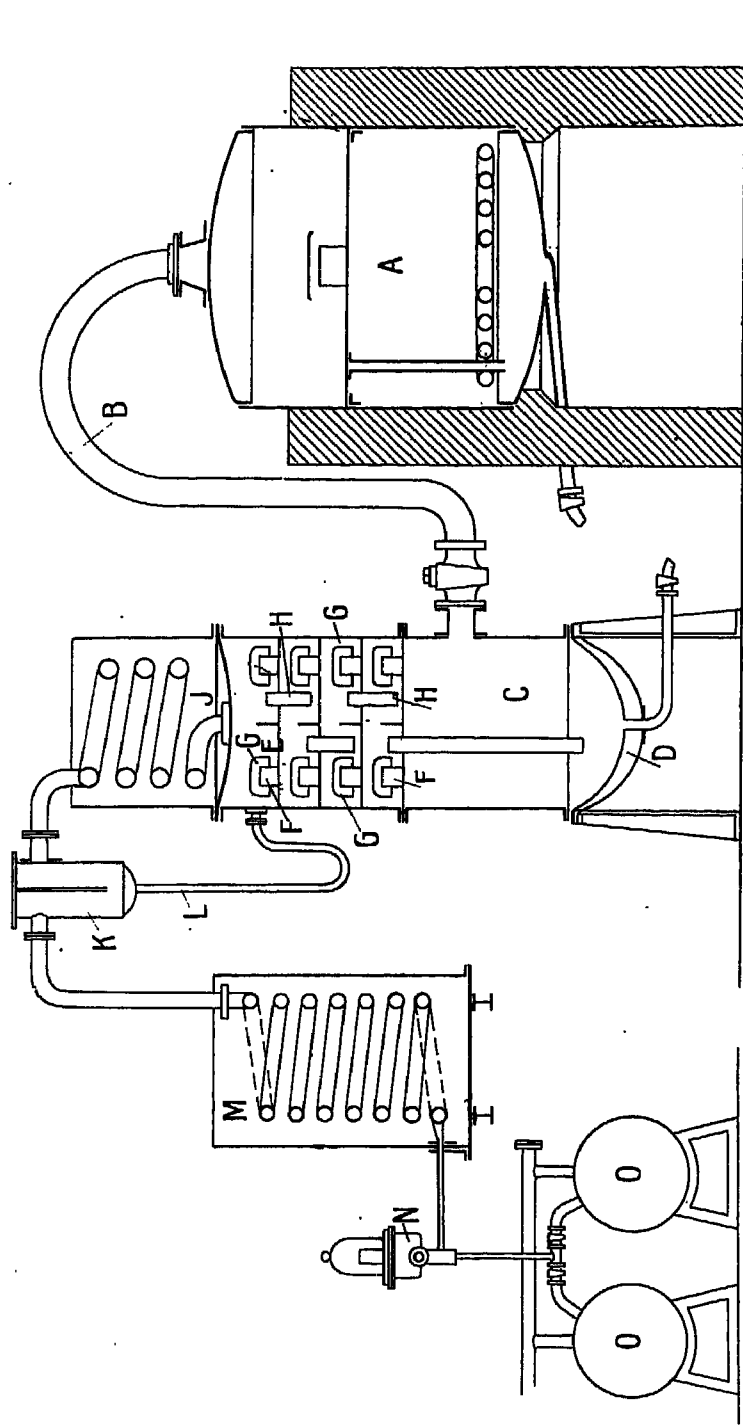



Fig. 33. Schema einer Vakuumdestillieranlage für Glycerin von F. Heckmann.

entgegenströmenden heißen Dämpfen in Berührung kommt, wird die Flüssigkeit um so glycerinreicher, je näher sie der Vorlage (*C*) kommt; andererseits durchdringen die Dämpfe zuerst die glycerinreichsten und weiterhin immer glycerinärmere Schichten, so daß sie

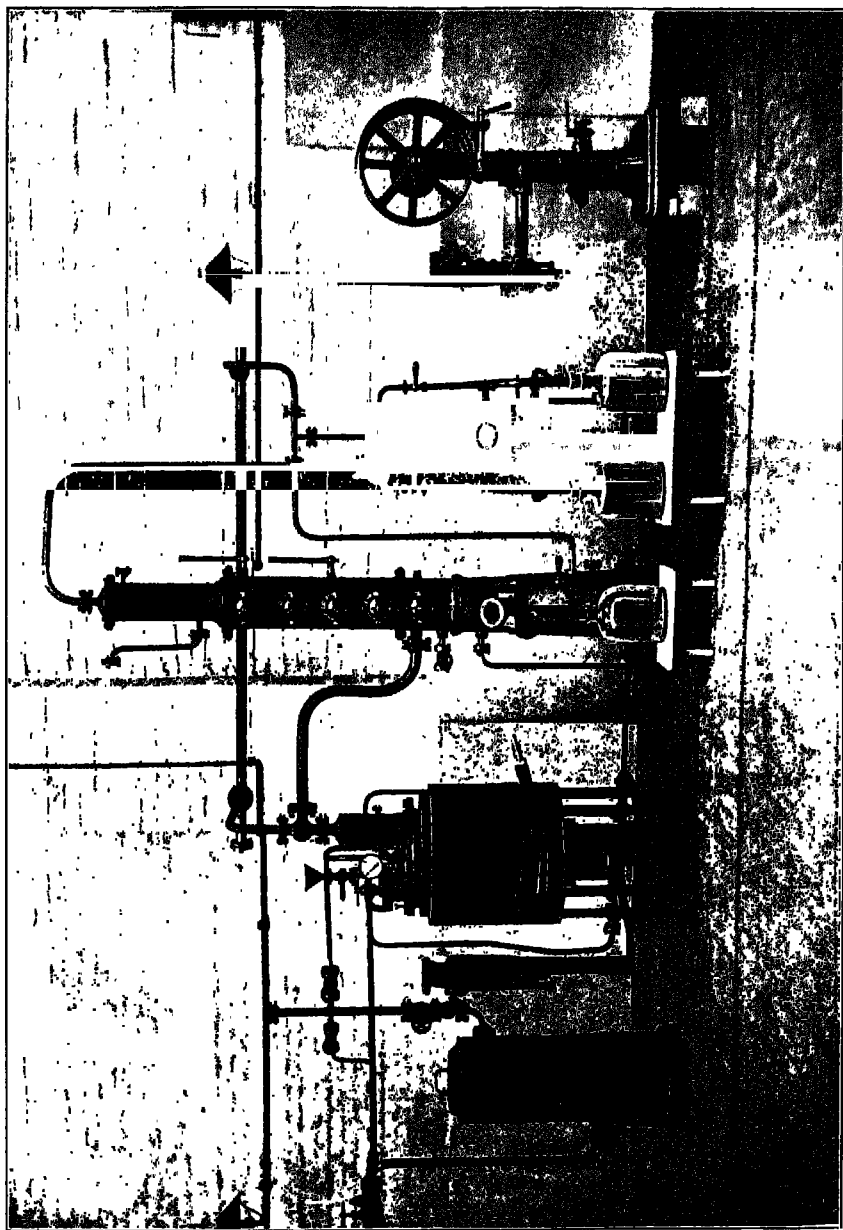



Fig. 34. Versuchsanlage zur Glycerindestillation unter Vakuum.

allmählich ihres Glyceringehaltes beraubt werden. Die Glycerindämpfe gelangen dann in eine darüber angeordnete Kühlvorrichtung (*J*), welche durch Wasser derartig gekühlt wird, daß relativ wenig Wasser, das Glycerin aber vollständig kondensiert wird und in

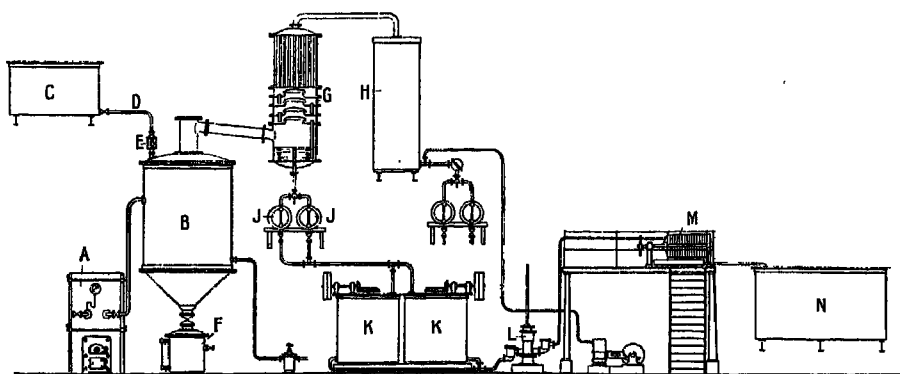
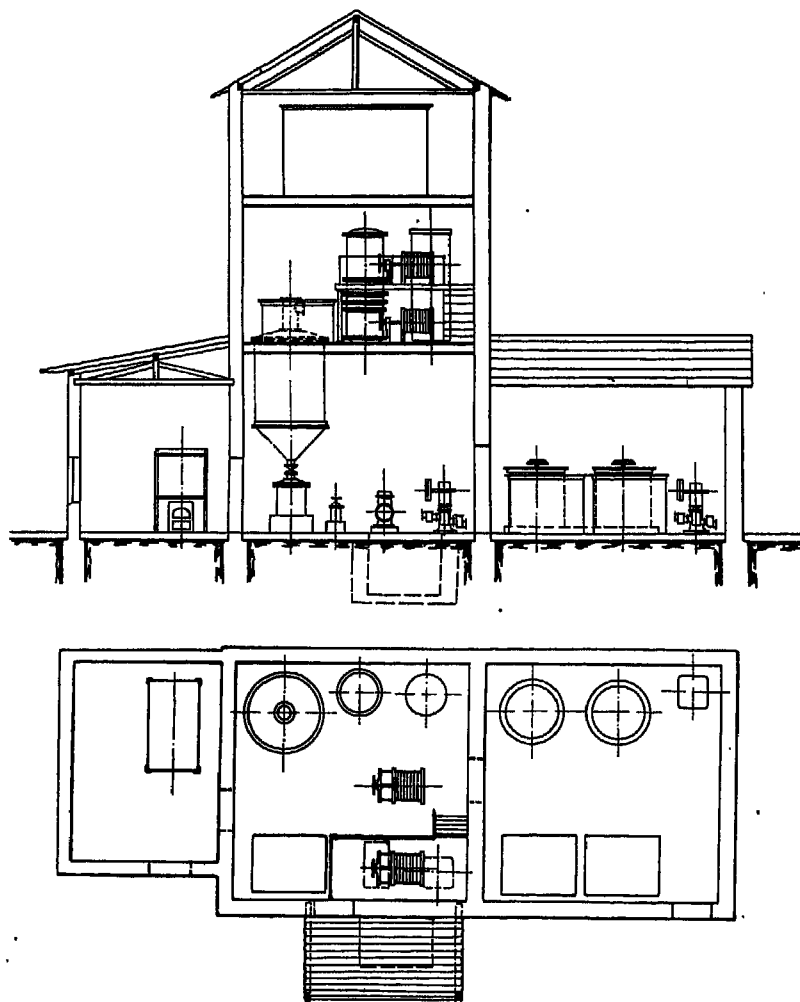



Fig. 35. Glycerindestillationsapparat von F. H. Meyer.

die darunter befindlichen Abteilungen (*EE*) zurückgelangt. Um die Kondensation der letzten etwa im Dampf enthaltenen Glycerinreste zu fördern, kann man noch eine weitere Kondensationsvorrichtung (*K*) einschalten, aus welcher durch einen Ablauf (*L*) die Flüssigkeit auch nach *EE* geführt wird. Die nunmehr von Glycerin vollkommen befreiten Dämpfe werden in einem folgenden Wasserkühler (*M*) vollständig verdichtet. Das kondensierte Wasser gelangt durch eine Probiervorrichtung (*N*) in die Sammelgefäße (*OO*), welche mit einer stark wirkenden Luftpumpe in Verbindung stehen. Das an der Probiervorrichtung entnommene Wasser darf, wenn die Glycerinkondensation richtig geführt ist, höchstens 1° Bé spindeln.

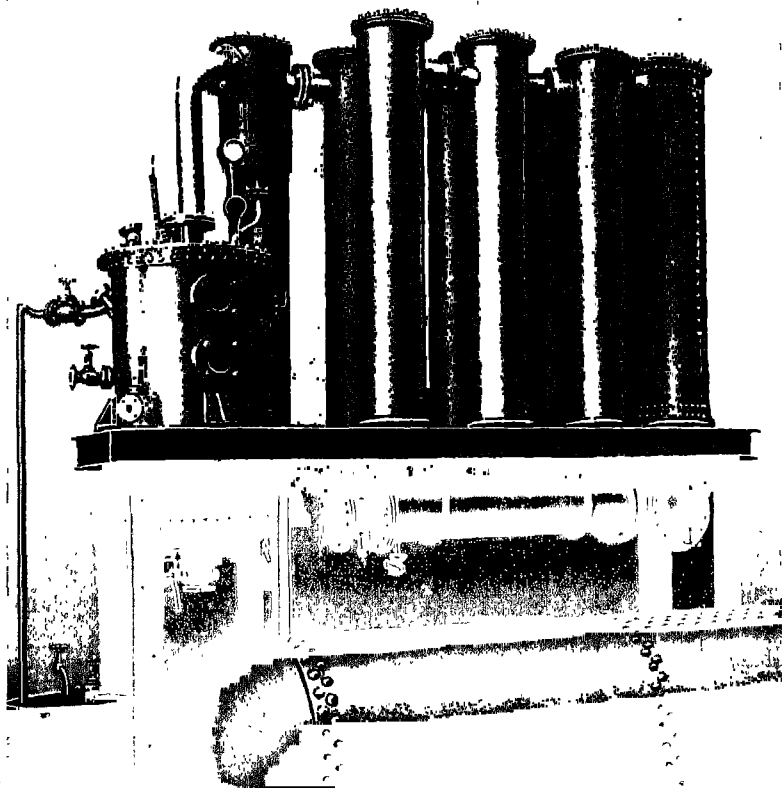



Fig. 37. Destillationsapparat nach E. Benz.

Der Heckmannsche Apparat ist vielfach in Benutzung und eignet sich auch zur Darstellung von Dynamitglycerin. Ähnliche Apparate werden auch von anderen Firmen gebaut. So zeigt die nachfolgende Abbildung (Fig. 34) eine Versuchsanlage für kontinuierliche Destillation von Glycerin der Maschinen- und Apparate-Bauanstalt Volkmar, Hänig & Co., Heidenau bei Dresden. Die Apparatur ist nach dem Vorangegangenen ohne weiteres verständlich.

Bei dem weiter unten abgebildeten Glycerindestillationsapparat von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz (Fig. 35), wird der Destillationskessel (*B*) nicht direkt erhitzt, sondern das Glycerin nur durch den im Überhitzer (*A*) überhitzten Dampf

auf die erforderliche Temperatur von 170 bis 190° gebracht. Man vermeidet auf diese Weise eine Überhitzung des Glycerins an den Kesselwandungen.

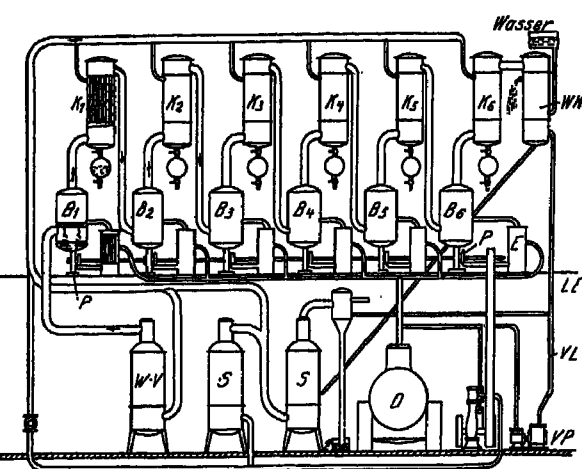



Fig. 38. Multiplexdestillationsanlage für Glycerin.

Die Destillationsblase wird mit dem Rohglycerin aus dem Abfüllreservoir (*C*) durch das mit Schauglas (*E*) versehene Rohr (*D*) gefüllt. Soll in dem Apparat Laugenglycerin verarbeitet werden, so muß unter der Destillationsblase ein Salzabscheider (*F*) angebracht sein. Die Kühler (*G*) und (*H*) sind ganz ähnlich den oben beschriebenen, und ihre Einrichtung ohne jede weitere Erklärung verständlich. Aus den Vorlagen (*J*) gelangt das kondensierte Glycerin in die Behälter (*K*), wird dort unter Rühren mit Entfärbungspulver versetzt und dann mittels der Pumpe (*L*) durch die Filterpresse (*M*) gedrückt, von wo aus es in die Behälter (*N*) abgezogen werden kann. Die nachfolgende Abbildung (Fig. 36) zeigt die räumliche Unterbringung obiger Apparatur.

Ein anderer nach Angaben von E. Benz, Mannheim, konstruierter Destillationsapparat, der sich ebenfalls gut bewährt hat, ist weiterhin abgebildet[1]) (Fig. 37 u. 39).

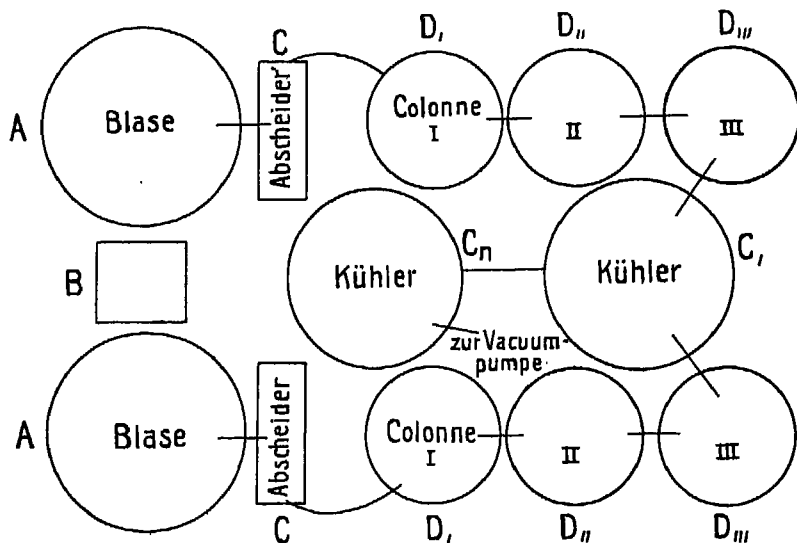



Fig 39. Schema eines Zwillingsapparates nach E. Benz.

Es ist ein sog. Zwillingsapparat und besteht aus zwei Blasen, je drei Kondensatoren (Kolonnen) und zwei Kühlern. An den letzten Kühler schließt sich die Vakuumpumpe an. Zwischen den beiden Blasen (*AA*) der obenstehenden Skizze (Fig. 39), die gut isoliert sind, befindet sich der Vorwärmer (*B*) für das Rohglycerin. Die Überhitzung des Dampfes

1) Er wird von der Firma Peter Dinckels & Sohn, G. m. b. H., Mainz, gebaut.

geschieht in einem Überhitzer, der hinter dem Dampfkessel in dessen Feuerung eingemauert ist (nicht gezeichnet). Das Glycerin in der Blase wird erstens erhitzt durch eine geschlossene Heizschlange, welche mit auf etwa 280° überhitztem Dampf gespeist wird, zweitens durch einen Dampfverteiler mit offenem Dampf, welcher von derselben Leitung überhitzten Dampfes abgenommen ist. Die Dämpfe gehen durch einen Abscheider (*C*), welcher mechanisch mitgerissene Tropfen zurückhalten soll, um dann in die Kondensatoren (Kolonnen), von denen für jede Blase drei (D_I, D_{II}, D_{III}) vorhanden sind. Die letzte Kolonne (D_{III}) enthält in ihrem oberen Teile einen kleinen Kühler, der mit heißem Wasser gespeist wird. Von den Kondensatoren aus gehen die Dämpfe in die gemeinschaftlichen Wasserkühler (E_I, E_{II}). Der untere Teil der Kondensatoren wird durch eine geschlossene Dampfschlange geheizt. Man erreicht dadurch, daß das Glycerin, welches aus den Kondensatoren (D_I und D_{II}) abgelassen wird, gleich 31° Bé stark ist. Das in D_{III} kondensierte Glycerin ist etwas schwächer. Der Apparat ist für eine tägliche Leistung von 3000 kg berechnet, der Kohlenverbrauch soll für 1 kg destilliertes Glycerin 1 kg betragen.

Bei allen bisher geschilderten Verfahren der Glycerindestillation tritt, selbst wenn eine direkte Heizung der Destillationsblase vermieden wird, durch den über-

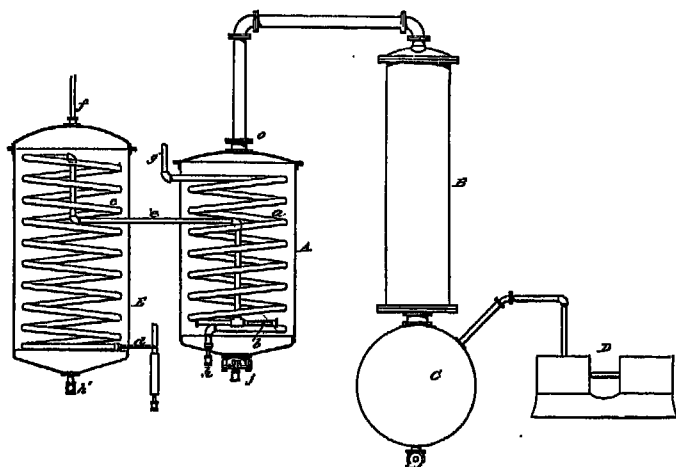



Fig. 40. Destillationsapparat nach Ruymbeke.

hitzten Dampf Zersetzung des Glycerins ein, die die Entfärbung und den Geruch des Destillates nachteilig beeinflussen. Abgesehen davon, daß die Temperatur des überhitzten Dampfes schwer genau einzuhalten ist, muß sie wesentlich höher als die Destillationstemperatur sein, da durch die Expansion des Dampfes in der Destillierblase, zumal bei Anwendung von Vakuum, eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgerufen wird.

Diese Mängel werden durch den Apparat von Joseph van Ruymbeke, Löwen, und William Frederick Jobbins[1]), Neuyork, beseitigt, den Verbeek[2]) anschaulich beschreibt: „van Ruymbeke ist auf den genialen Gedanken gekommen, den Dampf vor dem Eintritt in die Blase expandieren zu lassen und gleichzeitig mit nichtexpandiertem Dampf zu überhitzen. Zur Ausführung dieses Prinzips wird der hochgespannte Kesseldampf erst durch die geschlossene Heiz-

1) D.R.P. 86829. „Verfahren zum Destillieren von Flüssigkeiten, insbesondere Glycerin mit überhitztem Dampf und Anwendung des Vakuums dadurch gekennzeichnet, daß der expandierte Dampf durch direkte Beheizung mittels gesättigten Dampfes bestimmter Temperatur wieder erhitzt wird.“ — 2) Paul Verbeek, Beiträge zur Glycerinfabrikation, Seifens.-Ztg. 47, 78.

schlange in der Destillierblase geleitet, also hier zum Teil für die direkte Heizung benutzt, und dann in einen mit Entlüftungshahn versehenen, gut isolierten, geschlossenen, zylindrischen Behälter geschickt. Dieser Behälter bildet mithin einen Dampfspeicher, der automatisch stets annähernd unter dem gleichen Druck wie der Dampfkessel steht. Innerhalb des Dampfspeichers befindet sich ein zylindrisch und spiralförmig gewundenes Schlangenrohr, das außerhalb des Speichers am unteren Ende mit der Hochdruckdampfleitung und am oberen Ende mit dem Dampfverteiler der Blase verbunden ist. Durch ein Ventil kann die Menge des in das Spiralrohr des Speichers eintretenden und darin expandierenden Dampfes reguliert werden, wobei dieser Dampf offenbar von dem im Dampfspeicher vorhandenen Kesseldampf überhitzt wird, aber natürlich unmöglich heißer wie dieser selbst werden kann."

Die vorhergehende Abbildung (Fig. 40) gibt eine übersichtliche Darstellung eines Teiles des Destillierapparates zur Veranschaulichung der Durchführung des Verfahrens. Die nächste Abbildung (Fig. 41) stellt in senkrechtem Durchschnitt eine zweckmäßige Ausführung des Destillationskessels und des Dampfspeichers dar.

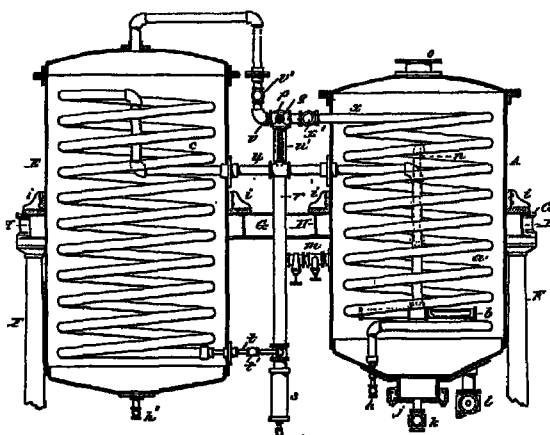



Fig. 41. Heizkessel und Blase nach Ruymbeke.

In der Fig. 40 bezeichnet *A* den Destillierkessel mit der Rohrschlange *a*. *b* ist ein kranz- oder ringförmiges, unten gelochtes Rohr (Dampfverteiler), um Wasserdampf in die Destillierblase einzuführen. *B* ist ein Kondensator, *C* ein Behälter zur Aufnahme des kondensierten Destillates, der an eine Luftpumpe *D* angeschlossen ist. *E* ist ein Heizkessel (Dampfspeicher) mit einer inneren Schlange *c* (Expansionsschlange), in welche durch ein Rohr *d* Wasserdampf geleitet wird; dieses Rohr hat entweder einen kleineren Durchmesser als die Schlange oder ist mit einem Ventil versehen, um den Dampfeintritt in die Expansionsschlange kleiner als den Dampfauslaß zu machen oder zu diesem in ein bestimmtes Verhältnis setzen zu können, so daß auf diese Weise eine beliebige Verdünnung bzw. Expansion des eingeleiteten unter Vakuum stehenden Dampfes erzielt werden kann. *e* ist ein Rohr, welches das obere Ende der Expansionsschlange mit dem Dampfverteiler *b* verbindet, und *f* ein Rohr, welches den Heizkessel anschließt. *g* ist ein Rohr zur Verbindung des Dampferzeugers mit der Heizschlange *a*. Das Rohr *h* dient zur Ableitung des Kondenswassers oder Fortleitung des Dampfes aus der Schlange *a*. h_I dient zum Ablassen des gebildeten Kondenswassers aus dem Dampfspeicher *E*.

In der Fig. 41 hängen Destillierkessel und Dampfspeicher nebeneinander in einer Trägerkonstruktion. An dem unteren Teil des Destillierkessels ist eine dicht schließende Reinigungstür *j* eingepaßt, die mit einem Abzugsstutzen *k* versehen ist; ein größeres Abzugsrohr *l* wird gewöhnlich neben der genannten Tür angebracht.

Beide verschließbaren Ablaßstutzen *k* und *l* dienen zum Ablassen des Destillationsrückstandes aus dem Destillierkessel. Durch das mit zwei Hähnen versehene Rohr *m* in der Wand des mit Wasserstandsglas und mit dem Abzug *o* ausgerüsteten Destillierkessels wird das zu destillierende Glycerin eingeführt. *p* ist ein Rohr, welches den Heizkessel mit einem Dampferzeuger verbindet und das ein Vierwegstück *q* aufnimmt, von welchem zwischen dem Destillierkessel und dem Dampfspeicher ein Dampfrohr *r* nach unten führt; am unteren Ende desselben ist ein mit Ablaß versehenes Kondensationsrohr *s* zur Aufnahme des Kondenswassers aus der Dampfleitung angeschlossen. Oberhalb des Kondensationsrohres *s* zweigt von dem Rohr *r* das Rohr *t* ab, welches in den Heizkessel *E*

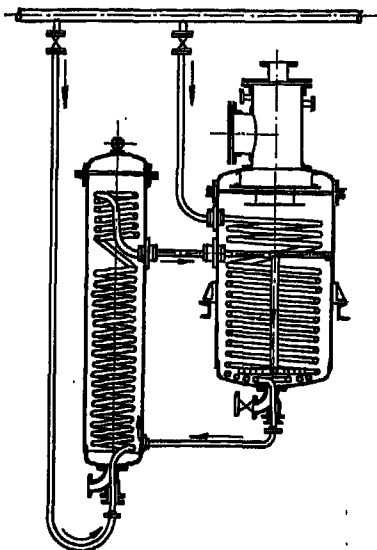
führt, um daselbst an das untere Ende der Expansionsschlange *c* angeschlossen zu werden, so daß der zugeführte Dampf sich beim Eintritt in die Expansionsschlange rasch expandieren kann, wobei seine Temperatur sich entsprechend vermindert. Das Dampfrohr *t* ist mit einem Dampfventil t_I versehen, um die Menge des durch dasselbe gehenden Dampfes regeln zu können. Das obere Ende der Expansionsschlange schließt an ein Rohr *u* an, das durch die Wand des Dampfspeichers *E* in den Destillierkessel *A* geleitet wird und mit dem unteren Ende an das ring- oder kranzförmige Dampfverteilungsrohr *b* anschließt, das an der unteren Seite durchlöchert ist. Es ist zweckmäßig, das Rohr *u* ebenso weit oder weiter als die Expansionsschlange zu machen, damit der Dampf aus der letzteren leichten Durchgang findet. Das Rohr *u* erhält gewöhnlich ein Thermometer u_I zwischen dem Destillierkessel und dem Dampfspeicher. An einem der horizontalen Schenkel des Vierwegstückes *q* ist das Rohr *p* angeschlossen, welches mit dem Ventil v_I versehen ist und in den Deckel des Dampfspeichers *E* einmündet, um diesem Dampf Heizdampf zuzuführen. Von dem Vierwegstück *q* läuft auch ein mit Ventil versehenes Rohr *x* aus, welches in den Destillierkessel führt und hier an die Heizschlange *a* anschließt.

Die Firma Feld & Vorstmann, Bendorf a. Rh.[1]) hat das van Ruymbeke-Verfahren zu hoher Vollkommenheit ausgebildet. Die Einrichtung und Arbeitsweise wird durch die Abbildung Fig. 42 veranschaulicht.

Fig. 42. Destillierblase und Dampfüberhitzer (Feld & Vorstmann)

Rohglycerin wird in die Destillierblase eingezogen, daß dieses $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Blase füllt. Dazu wird die Vakuumpumpe in Gang gesetzt. Jetzt entwässert man die Dampfleitung vom Kondenswasser, öffnet den Heizdampf und sorgt für ein rasches Abfließen des sich zu Beginn reichlich bildenden Dampfkondensates. Ist die Temperatur des Rohglycerins auf 170° gestiegen, so öffnet man den Destillierdampf so weit, bis der erforderliche Druck durch das Vakuummanometer angezeigt wird und läßt das Kühlwasser durch den Oberflächenkondensator treten.

Die Glycerindestillate sind zu Beginn stark verwässert, solange die Kühlkolonnen noch kalt sind. Diese erwärmen sich dann rasch; die erhaltenen Destillate werden hochprozentig. Zu jeder Kühlkolonne gehört ein Aufnahmegefäß für Destillate, so daß wir mit drei Fraktionen rechnen müssen, wovon natürlich die Fraktion der Kolonne *I* die stärkste, die der Kolonne *III*, vom Süßwasser abgesehen, die schwächste ist. Man hält gleichen Stand an Rohglycerin in der Blase, wozu der Flüssigkeitsmesser an ihr dient. In dem Maße, als Rohglycerin destilliert, wird der Blase Rohglycerin zugeführt. Der Abdampf des Heizdampfes kann auch zum Vorwärmen des Rohglycerins in den Vorratsbehältern verwendet werden. Destilliert werden in einem Destillationsgange jene Mengen, die erfahrungsgemäß die günstigsten Ergebnisse haben. Man kann die Größe einer Charge nicht übertreiben, da eine große Menge Teer das Abdestillieren erschwert und unwirtschaftlich macht. Entweicht aus der Blase kein Glycerin mehr, so werden Heizdampf, Destillierdampf und die Vakuumpumpe sowie das Kühlwasser beim Oberflächenkühler abgestellt. Der Teer wird mit etwas eingezogenem heißem Wasser erst erweicht und dann, mit Wasser und Destillierdampf gelöst, aus der Blase ablaufen gelassen.

Als wesentliche Neuerung wird seit noch nicht langer Zeit zwischen Destillierblase und Kühlkolonnen ein Kreisstoßabscheider eingebaut, der die beim Zerplatzen der Dampfblasen vernebelten Teilchen undestillierten Glycerins völlig zurückhält. Trotz sorgfältigster Destillation ließ sich vorher im Destillat noch Chlor nachweisen, ein Übelstand, der nunmehr völlig beseitigt ist. Die abgefangenen Tropfen laufen durch eine besondere Leitung wieder in die Blase zurück. Durch

1) Deite-Kellner, Das Glycerin, Berlin 1923, S. 279 bis 283.

den Kreisstoßabscheider ist die von van Ruymbeke vorgesehene Vorlage entbehrlich geworden und wird nicht mehr eingebaut.

In Fig. 43 ist eine Destillieranlage nach van Ruymbeke mit zwei Kühlkolonnen wiedergegeben.

Zwei in Gegenwart von van Ruymbeke mit seinem neumontierten Apparat in einer größeren Glycerinraffinerie angestellte Versuche (1909) hatten folgendes Ergebnis:

a) 23363 kg prima Saponifikat enthalten Reinglycerin . . . 21300 kg
(Nach der Azetinmethode bestimmt) ergaben:
einfach Destillat D 1,262 ger. als 100% . . . . 19170 kg
6870 kg Glycerinwasser D 1,067 ger. als 27% . . . . 1855 „ 21025 „
Verlust 1,3% vom ermittelten Glycerin . . . . 275 kg
Rückstand 1,4% vom ermittelten Glycerin . . . . 300 „

Destillationsdauer 3 Tage, d. i. in 24 Stunden etwa 8000 kg Rohware und 6390 kg Destillat 1,262.

Kohlenverbrauch insgesamt 9514 kg, d. i. per 100 kg Destillat 1,262 49,6 kg.

b) 20990 kg prima Saponifikat enthalten Reinglycerin . . . 18620 kg
ergaben:
einfach Destillat D 1,262 ger. als 100% . . . . 16985 kg
6090 kg Glycerinwasser D 1,048 ger. zu 20% . . . . 1220 „ 18205 „
Verlust 2,2% vom ermittelten Glycerin . . . . 415 kg
Rückstand 3% vom ermittelten Glycerin . . . . 300 „

Destillationsdauer 60 Stunden, d. i. in 24 Stunden 8400 kg Rohware und 6790 kg Destillat 1,262.

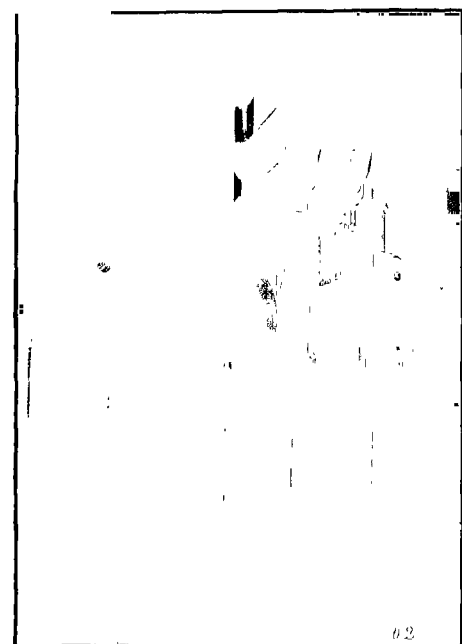



Fig. 43. Glycerindestillation nach Ruymbeke, ausgeführt von Feld & Vorstmann, Bendorf a. Rh.

Kohlenverbrauch 7640 kg, d. i. per 100 kg Destillat 1,262 45 kg.

Die Firma Feld & Vorstmann gibt für ihre Apparate folgende Zusicherungen: „Glycerinverlust bei Saponifikat bei einmaliger Destillation 2%, desgleichen bei Laugenglycerin höchstens 4%. 90 bis 95% vom Destillat haben eine Dichte von 1,25 bis 1,262. Blasenrückstand und Glycerinwasser enthalten zusammen nicht mehr als 3 bis 5% von dem Destillat. Kohlenverbrauch nicht höher als 0,5 bis 1 kg per 1 kg Destillat. Durch einmalige Destillation erhält man aus Saponifikat und Laugenglycerin Dynamitglycerin, durch doppelte Destillation mit nachfolgender Entfärbung chemisch reines Glycerin D. A. B. 6. Voraussetzung ist ein gutes Rohglycerin ohne Schwefelverbindungen. Das Rohglycerin muß aus Unterlaugen hergestellt sein, die bei der Verarbeitung von normalen Fetten und Ölen anfallen. Bei Rohglycerinen aus Tranen und ähnlichen Fettstoffen kann keine unbedingte Garantie übernommen werden."

Der besondere Vorzug des entspannten und wieder erhitzten Dampfes bei der Destillation nach van Ruymbeke besteht darin, daß er nunmehr nur noch wenig Wärme

bindet. Gewöhnlicher, freier Dampf expandiert im Destillierapparat unter vermindertem Druck bedeutend und entzieht dem Destillationsprodukt Wärme, so daß die Destillation stark verlangsamt wird. Durch direkte Feuerung überhitzter Dampf ist für die Destillation von Glycerin nicht geeignet, weil sich seine Temperatur schwer einstellen und infolgedessen sich die Bildung von Zersetzungsprodukten nicht vermeiden läßt.

In der Praxis hat sich der Ruymbeke-Apparat, der in vielen großen Betrieben des Kontinents und in Amerika eingeführt ist, ausgezeichnet bewährt; er eignet sich sowohl für Destillation von Saponifikations- als auch von Laugen- und Gärungs, glycerin[1]).

Nach einem dem von van Ruymbeke ähnlichen Verfahren arbeiten Contardi und Malerba[2]), das sich von dem ersteren wesentlich nur dadurch unterscheidet, daß sie einen unter niedrigerem Druck (8 bis 10 at) stehenden direkten Dampf benutzen, den sie dann in einem besonderen Heizraum auf die gewünschte Temperatur überhitzen. Im gleichen Heizraum wird auch der expandierte Dampf überhitzt. Die Destillationskosten sollen die der besten bekannten Einrichtungen nicht übersteigen.

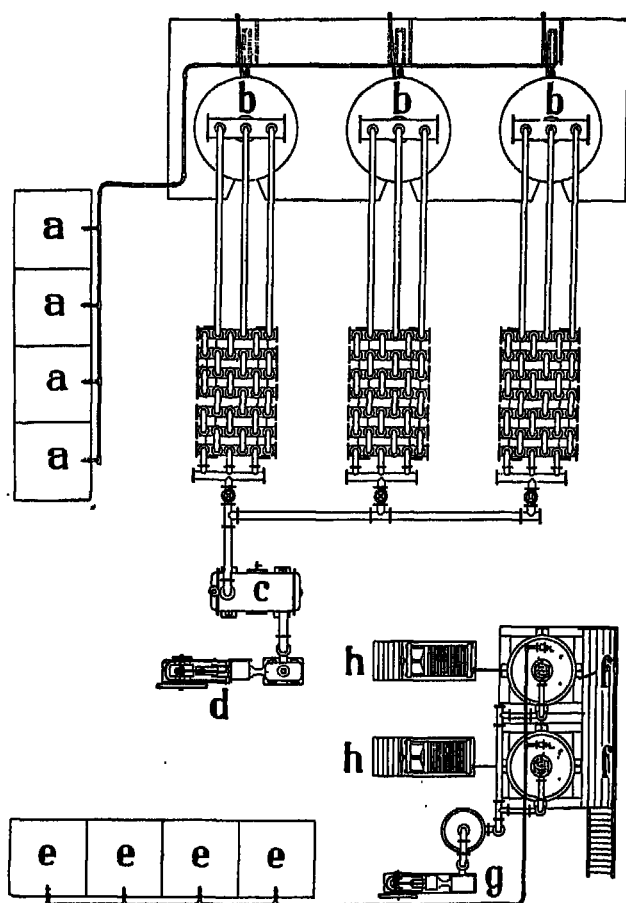



Fig. 44. Schema einer Glycerindestillationsanlage nach Scott.

In Amerika und England wird der Glycerin-Destillierapparat nach dem Patent Scott, London, mehrfach benutzt. Die Destillation, die unter stärkstem Vakuum vorgenommen wird, geschieht mittels überhitzten Dampfes. Die Überhitzung des Dampfes wird in einem besonders eingebauten Überhitzer mit direkter Feuerung vorgenommen. Das zu destillierende Glycerin wird durch ein System geschlossener Dampfschlangen auf etwa 160° erhitzt. Die Luftkühlung ist ziemlich kompliziert

---

1) Vgl. P. Verbeek, Seifens.-Ztg. 47, 134 u. 192. — 2) Contardi und Malerba, Giornale di chimica industriale et applicata 7, Nr. 6; auch Ztsch. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, 258.

und besteht aus einem System U-förmig gebogener Röhren, die in zylindrische, kommunizierende Vorlagen münden.

In vorstehendem Schema (Fig. 44) sind *a* die Füllreservoire, aus denen das vorgewärmte Glycerin in die Destillierblase *b* rinnt. Die Destillate werden in dem Gefäße *c* gesammelt. Das Vakuum wird durch die Luftpumpe *d* erzeugt. Von dem Sammelgefäß *c* kommen die Destillate in die Reservoire *e* und werden in dem Vakuumapparat *f* eingedampft, gleichzeitig mit Entfärbungskohle behandelt, mittels der Pumpe *g* durch die Filterpressen *h* gedrückt. Die obenstehende Abbildung (Fig. 45) zeigt die photographische Aufnahme einer derartigen Apparatur.

Man arbeitet mit diesen Apparaten nicht kontinuierlich; sie werden vielmehr nach jeder Operation entleert und sollen sich sowohl zur Darstellung von Dynamitglycerin

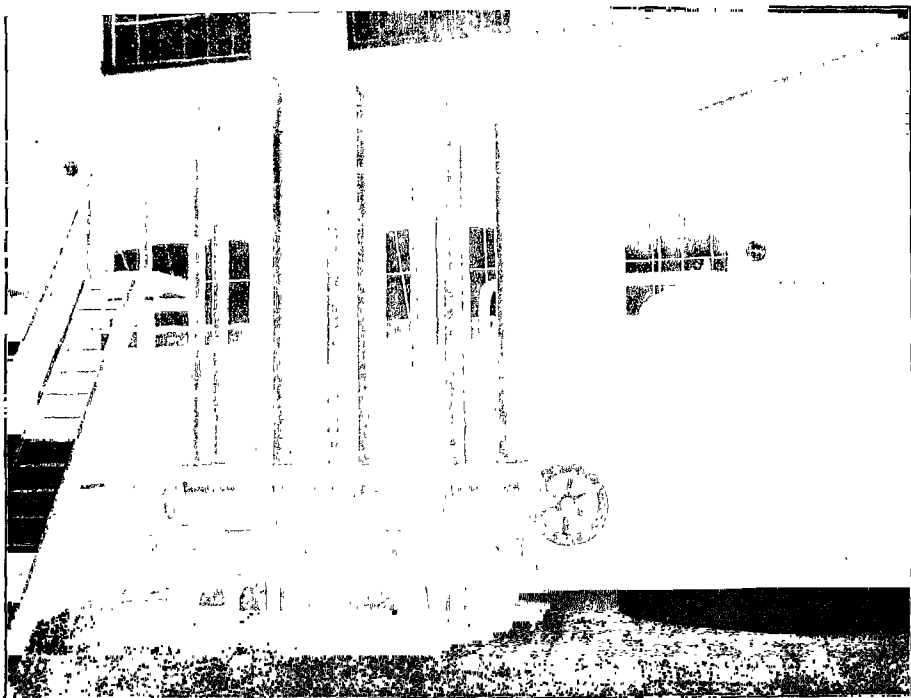



Fig. 45. Glycerindestillationsanlage nach Scott.

als auch von chemisch reinem Glycerin eignen. Die Leistungsfähigkeit der abgebildeten Anlage, die drei Destillierblasen besitzt, beträgt etwa 7000 kg pro Tag.

Schließlich sei noch das von F. J. Wood herrührende Verfahren der sog. Multipeleffekt-Destillation[1]) (Fig. 38) erwähnt. Der Zweck dieses bis jetzt wohl nur in Amerika ausgeübten Verfahrens ist eine Ersparnis an Heizmaterial. In dem Multipeleffektapparat wird nämlich der Kohlenverbrauch dadurch bedeutend verringert, daß man für eine Anzahl Blasen und Kondensapparate nur einen einzigen Dampfstrom verwendet.

1) A.P. 910440 und D.R.P. Nr. 217689 von Marx und Rawolle, Neuyork. Seifens.-Ztg. 1909, **36**, 444 u. Seifenfabrikant 1910, **30**, 133; vgl. ferner Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 196; A. C. Langmuir, Seifenfabrikant 1910, **30**, 234; D. Holde, Chem.-Ztg. 1913, 129; Ztschr. f. angew. Chem. 1910, 330; Sanger, Chem. and Met. Engin. **27**, Nr. 17; auch Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 48, 49, 50.

Das Glycerin wird zu diesem Zweck zunächst mittels Zentrifugalpumpen durch Wärmeapparate gepumpt, die mit den Dampfkesseln in Verbindung stehen, worauf es in den Blasen von oben her in heißem Zustande in Form eines kleinen Sprühregens durch den entgegenströmenden Wasserdampf herabrieselt und dabei verdampft wird. Die vermengten Wasser- und Glycerindämpfe gehen in die mit siedendem Wasser gefüllten Kondensapparate über, deren Temperatur mittels eines Druckregulators so hoch gehalten wird, daß das Glycerin, nicht aber der Wasserdampf kondensiert wird. Dabei gibt das Glycerin seine latente Wärme an das siedende Wasser ab. Der so kondensierte Wasserdampf geht in die nächste Blase über, um hier aufs neue mit Glycerin vermengt zu werden, das wieder in dem nächstfolgenden Kondensapparat zurückbleibt, und so geht die Arbeit weiter, bis schließlich der Wasserdampf selbst zusammen mit den flüchtigen Verunreinigungen in dem letzten Kondensapparat kondensiert wird. Um ein gleichmäßiges Vakuum zu erhalten, müssen sich die Wasser- und Glycerindämpfe frei durch das ganze System bewegen können. Dieses wird dadurch erreicht, daß man den Wasserdampf nicht wie früher von oben her durch das Glycerin preßt, sondern daß man, wie erwähnt, das Glycerin durch den Wasserdampf hindurchrieseln läßt, wodurch einem Rückdruck gegen den Dampfstrom vorgebeugt ist.

Die heute hauptsächlich angewandten Destillationsverfahren lassen sich nach Sanger in zwei Gruppen teilen, nämlich in solche, die nach dem offenen und solche, die nach dem geschlossenen System arbeiten. Das offene System ist dadurch charakterisiert, daß das Glycerin und das „Süßwasser“ aus der Destillationsapparatur entfernt werden, um den Glyceringehalt auf die gewünschte Höhe zu bringen. Das verdünnte Glycerin (von 75 bis 90%) wird gesondert auf Dynamitware, das „Süßwasser“ für sich auf „Süßwasser“-Rohglycerin konzentriert, das entweder zu Dynamitglycerin destilliert oder aber konzentriert, gebleicht und als „gelbes destilliertes Glycerin“ verkauft werden kann.

Die ganze Anlage wird zunächst unter Vakuum gesetzt. Sodann wird die Blase mit rohem Glycerin bis zu einer Höhe von ungefähr 25 cm, an der senkrechten Wand der Retorte gemessen, beschickt. Sobald das Vakuum 62,5 cm erreicht hat, läßt man Dampf in die geschlossene Schlange und steigert allmählich die Zufuhr, bis das Ventil weit offen steht. Sodann wird eine geringe Menge von offenem Dampf in den Vorwärmer gelassen. Während der Destillation wird der Retorte beständig Rohglycerin zugeführt. Nachdem die ganze Beschickung von rohem Glycerin in die Blase eingeführt ist, wird die Arbeit so lange fortgesetzt, bis das Glycerinpech die gewünschte Konsistenz erreicht hat.

In dem geschlossenen System wird das verdünnte Glycerin unmittelbar in einem Konzentrierapparat, der einen wesentlichen Teil der Destillationsapparatur bildet, konzentriert. Das „Süßwasser“ wird in dem „Süßwasser“-Verdampfer, der auch einen wesentlichen Teil der Destillationsapparatur bildet, zu „Süßwasser“-Rohglycerin konzentriert, oder es kann in einem besonderen Verdampfer konzentriert werden.

Die Beschickung des Apparates erfolgt wie oben. Sobald das Vakuum ungefähr 62,5 cm erreicht hat, läßt man langsam Dampf in eine besonders starke, geschlossene Dampfschlange ein. Zu Beginn der Arbeit befindet sich der „Süßwasser“-Verdampfer und die Blase unter praktisch gleichem Vakuum. Das Rohglycerin in der Blase ist auf eine Temperatur von 177° erwärmt worden. Bei dieser Temperatur wird das Gemenge von Wasserdämpfen und Glycerin abdestilliert. Die Dämpfe streichen aus der Retorte durch einen geeigneten Fänger, in dem mitgeführte Teilchen von Rohglycerin abgeschieden werden, um in die Blase zurückzukehren. Die Glycerindämpfe und das kondensierte Glycerin gehen aus dem Vorwärmer in den darunter befindlichen Einziehbehälter, in dem Dämpfe und Glycerin voneinander geschieden werden.

Die Billwärder Seifen- und Glycerinfabrik Walter Krauss & W. H. Hofmann[1]) hat ein Verfahren zur Gewinnung technisch und chemisch reinen

1) D.P.R. Nr. 310606; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 326.

Glycerins aus stark verunreinigten Rohglycerinen oder Glycerinwässern ausgearbeitet, welches auf der Zersetzung der im Rohglycerin enthaltenen Ester oder Stickstoffverbindungen vor ihrer Destillation mit Alkalien oder alkalischen Erden beruht. Diese Methode dürfte wohl jedem Glycerinfachmann bzw. Glycerinraffineur bekannt sein und in zahlreichen Glycerinfabriken längst ausgeübt werden, da sie die wohl einzige Möglichkeit bietet, um ein chemisch reines Glycerin herzustellen, welches die sog. Esterprobe des D.A.B. 6 hält.

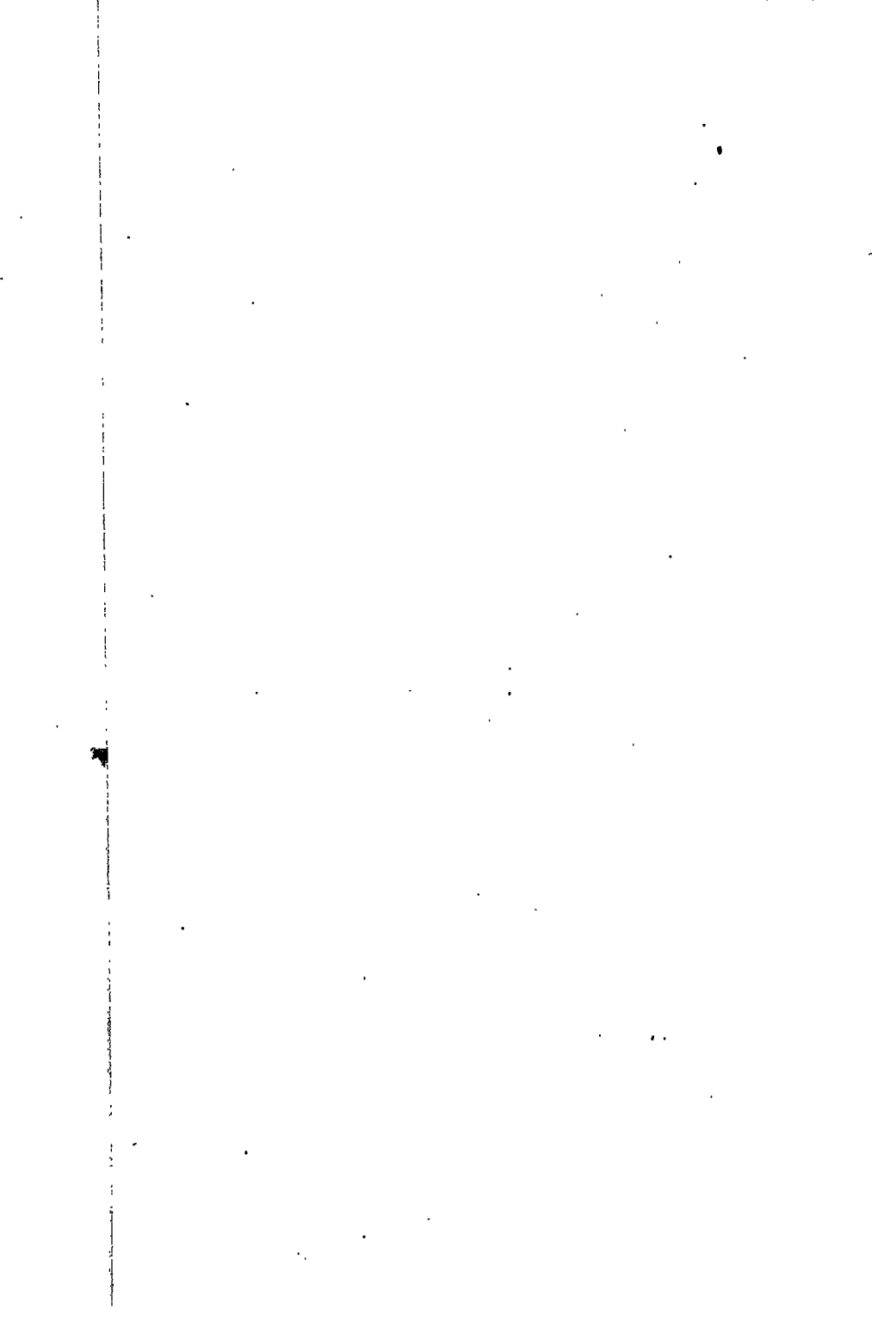
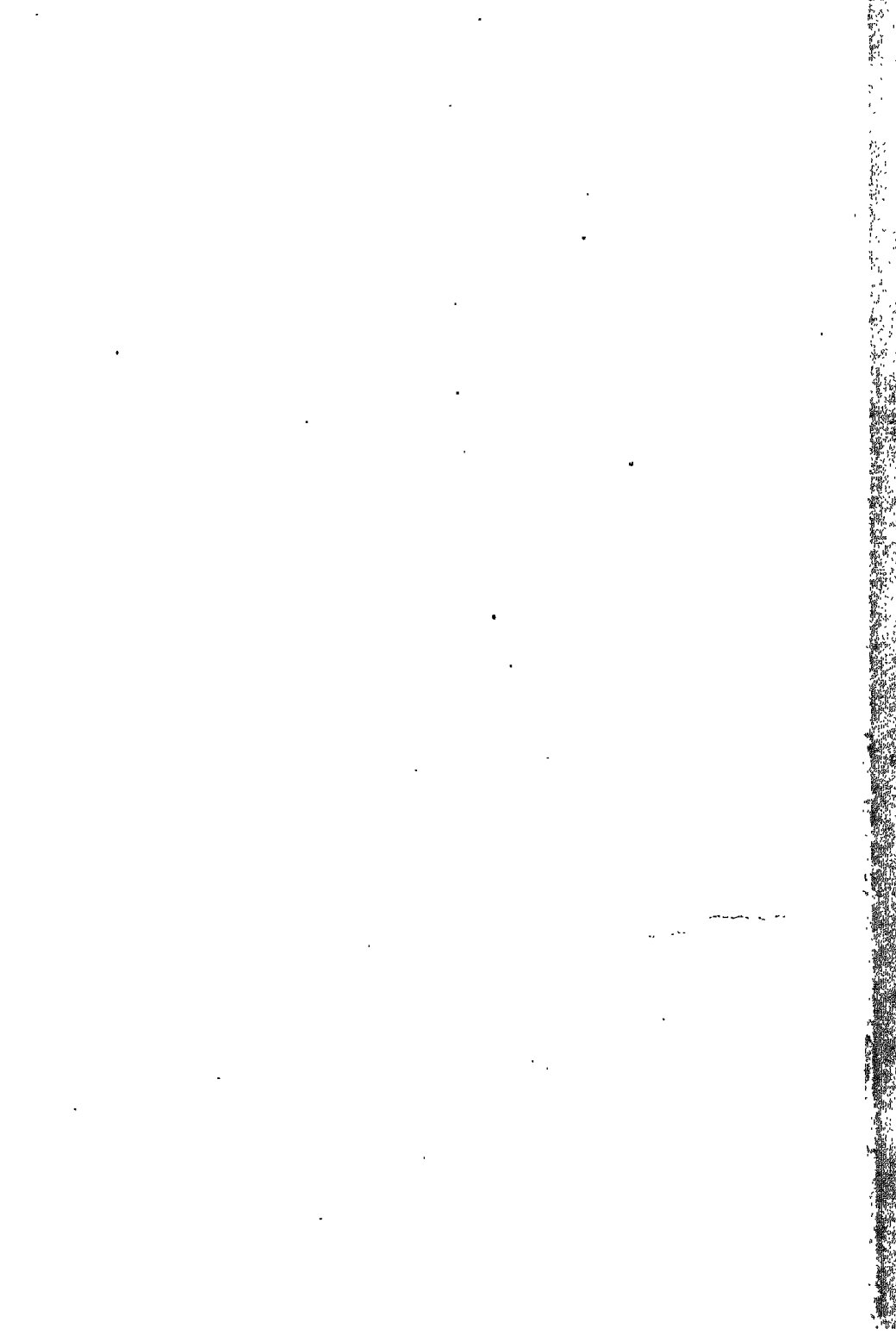
Nach Garrigue & Co., Neuyork[1]), wird eine weit intensivere Wärmeausnutzung dadurch erreicht, daß man den Wärmeinhalt des die Destillation verlassenden, schwach glycerinhaltigen Wasserdampfes dem Destillationsprozeß wieder zuführt, indem man diesen Süßwasserdampf durch die der Blase entsteigenden heißen Glycerindämpfe überhitzt und dann als direkten Dampf in den Blaseninhalt einpreßt. Nach $^3/_4$stündigem Betrieb läuft Glycerin von 25 bis 28° Bé zum Konzentrationsapparat. Chemisch reines Glycerin wird durch Reindestillation hergestellt. Zuweilen ist zwischen beiden Destillationen eine Behandlung von Kalk oder mit Zink und Salzsäure notwendig. Nach Garrigue & Co. beträgt die nach diesem Verfahren erzielte Kostenersparnis für eine Anlage von 800 lbs. per Stunde 6700 Dollars jährlich. Gegen bisher gebräuchliche Apparate soll die Ausbeute um 20% gesteigert worden sein.

Die Destillation des Rohglycerins ist mit starker Schaumbildung verbunden, die sich sehr unangenehm bemerkbar machen kann. Der Apparatebau hat daher dieser Frage sein besonderes Interesse zugewandt. Von den vielen Einrichtungen zur Bekämpfung der Schaumbildung sei nur auf ein neueres Verfahren von Ed. Seuffert in Düsseldorf hingewiesen, der folgende Anordnung trifft: Der aus Ein-, Zwei- und Dreikörperapparat gebaute Verdampfer besteht aus dem Verdampfkörper und einem danebenstehenden Heizkörper. Letzterer ist durch Zirkulationsrohre mit dem Verdampfer derart verbunden, daß bei der Beheizung durch die entstehenden und in den Heizrohren aufsteigenden Dämpfe die Flüssigkeit mitgerissen wird, so daß ein Schnellumlauf der einzudampfenden Flüssigkeit entsteht. Diese umlaufende Flüssigkeit wird beim Eintritt in den Verdampfer auf eine Platte in dünner Schicht verteilt, so daß die Dämpfe sich auf dieser Platte von der Flüssigkeit ohne Schaumbildung trennen.

Im folgenden sind in tabellarischer Form einige Angaben über Kohlenverbrauch, Arbeitslöhne und Betriebsverluste einer Glycerindestillation gemacht:

Tabelle 17. Kohlenverbrauch und Lohnsummen einer Glycerinfabrik.

Jahr	Reinglycerin Ausgang in kg	Kohlenverbrauch			per 100 kg Glycerin		Lohnsumme		Kohlen u. Lohn zus. in Pfg.
		Wert in Mark	Preis pro Tonne in Mark	Verbrauch in Tonnen	Kilo	Pfg.	in Mark	per 100 kg Glycerin in Pfg.	
1906	983540	48855	17,43	2803	285	496	32466	330	826
1907	1252190	45285	18,35	2468	197	362	35510	284	646
1908	1207365	48292	15,5	3115	258	400	31185	258	658
1909	1469660	43600	14,75	2955	201	296	36428	247	643
1910	1556680	43380	18,0	2403	154	279	29992	193	472
1911	1640780	42656	18,0	2710	165	260	32750	200	460
1912	1789125	51360	18,1	2849	160	287	30144	168	456

1) Garrigue & Co., Soap Gazette and Perfumer 1922, 264 bis 266, 304 bis 306; auch Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, 35 u. 97/98.

Zur Erläuterung sei hinzugefügt, daß die Glycerinfabrik vom Jahre 1909 an durch Einbau neuer, moderner Apparaturen für Glycerindestillation rationeller arbeitete. Der Einfluß des steigenden Umsatzes auf die Verringerung der Kosten ist trotzdem ganz auffallend.

Von welchem Einfluß sorgfältige Betriebskontrolle auf die Verringerung der Materialverluste einer Glycerinfabrik ist, mögen folgende Zahlen veranschaulichen:

Monat	kg Reinglycerin in Rohware	kg Reinglycerin Verlust	Prozent
Juni 1913	118350	13280	11,2
Juli 1913	213635	17560	8,2
August 1913 ...	183600	13310	7,3
September 1913	190000	15490	8,1
Oktober 1913 ..	168565	9650	5,7
November 1913	190900	7035	3,7
Dezember 1913 .	190475	7605	4,0
Januar 1914 ...	195625	8050	4,1
Februar 1914 ..	187175	6810	3,6
März 1914	168520	6200	3,7
April 1914	181135	6805	3,8
Mai 1914	228305	7270	3,2

Das Schema einer Glycerinfabrik zeigt Tafel III.

Verarbeitung der Destillationsrückstände[1]).

Mit der Verarbeitung der Rückstände von der Glycerindestillation befassen sich nur einige Fabriken. Die Rückstände dienen meistens zur Darstellung von minderwertigen, mehr oder weniger Glycerin enthaltenden Produkten, die vorzugsweise in der Textilindustrie oder zum Füllen von Gasuhren Verwendung finden[2]).

Die Rückstände sind sehr verschiedenartig, je nach dem verarbeiteten Rohmaterial und nach dem Grade, bis zu dem abdestilliert wird. In einzelnen Fabriken unterbricht man die Destillation, bevor die Qualität und die Farbe der Destillate sich verschlechtert, und verarbeitet die stark glycerinhaltigen Rückstände auf raffinierte oder sog. kalkfreie Rohglycerine für technische Zwecke. Dieselben werden mit dünnem Glycerinwasser auf eine Dichte von etwa 1,13 eingestellt, durch Behandeln mit Soda und phosphorsaurem Natron von Kalk, Eisen und anderen Beimengungen befreit und dann in ähnlicher Weise, wie oben ausgeführt, mit Knochenkohle bzw. Entfärbungspulver gereinigt. Je nach Qualität des Rückstandes erhält man auf diese Weise mehr oder weniger stark gefärbte, aber in allen Fällen stark salzhaltige Produkte.

Da heute einerseits die Destillationseinrichtungen vervollkommnet und andererseits die Anforderungen an die sog. raffinierten Glycerine strenger geworden sind, hat dieses Verfahren kaum noch eine praktische Bedeutung. Man treibt vielmehr das Glycerin möglichst weit ab. Die Rückstände werden dann unter Erwärmen, am zweckmäßigsten in doppelwandigen Gefäßen, aufgelöst und mit verschiedenen Chemikalien, wie Bleiessig, Zinnchlorür oder Zinkstaub, eine

1) Über Destillationsrückstände vgl. auch Seifenfabrikant 1913, **33**, 1192; Seifens.-Ztg. 1913, 1294; Sanger, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 50. — 2) Die Byk-Guldenwerke empfehlen die Verwendung von Glycerinpech, d. i. Destillationsrückständen, für Bohr- und Kühlmittel, D.R.P. Nr. 309862, Chem. Zentralbl. 1919, II, 288. Nach W. v. Sperl kann man gebrauchtes Schmieröl durch Kochen mit 5proz. Glycerinpechlösung und nachfolgendes längeres Abstehen rein abscheiden. D.R.P. Nr. 314175, Chem. Centralbl. 1919, IV, 884.

ır große Menge Verunreinigungen und Farbstoffe aus der Lösung gefällt. Auch nn man die bei der Destillation sich bildenden, stark gefärbten, teerigen Bestandle durch konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure abscheiden. Die im Überıuß zugeführten und noch in Lösung befindlichen Metallsalze werden in der tze gefällt und so das Glycerin bei dieser Operation gleichzeitig entkalkt. Es ıpfiehlt sich, die so hergestellten Rückstandsglycerine nach erfolgter heißer tration nochmals kalt zu filtrieren, da gewisse Verunreinigungen und ein Überıuß von anorganischen Salzen sich beim Abkühlen abscheiden[1]).

II. Reinigung des Glycerins durch Raffination.

Außer dem destillierten Glycerin kommen noch sog. raffinierte oder industrielle ycerine in den Handel, die mehr oder weniger farblos sind, aber eine Anzahl runreinigungen, insbesondere Salze, enthalten. Diese Glycerine stellt man her rch Entfärben von Rohglycerin entweder mit Knochenkohle, aktivierter Bleichhle oder mit Bleicherden[2]).

Benutzt man grobe Knochenkohle, so läßt man das neutrale oder ganz schwach gesäuerte, auf ca. 50% (16° Bé) verdünnte Rohglycerin durch mit Knochenkohle üllte stehende Zylinder laufen, die indirekt auf etwa 80° erhitzt werden. Völlig bloses Glycerin erzielt man nur durch mehrere hintereinandergeschaltete Zylin-r. Eine solche Filterbatterie ist in Fig. 46 abgebildet. Das Füllen der Zylinder d das Übersteigen des Glycerins zum nächstfolgenden Zylinder kann durch enen Druck geschehen, wenn das Füllreservoir oberhalb der Zylinder angebracht rd und dieselben vollkommen geschlossen sind. Ist dies aus räumlichen Gründen ht angängig, so kann auch die Füllung und das Überfüllen durch Preßluft bzw. rch eine Druckpumpe bewirkt werden. In letzterem Falle müssen die Zylinder, bereits erwähnt, geschlossen sein, andernfalls können es oben offene Gefäße sein.

Da die Absorptionskraft der Knochenkohle für färbende und riechende Stoffe ht unbegrenzt ist, so müssen die Filter ab und zu erneuert werden. Man stellt vöhnlich die Filter zu Batterien zusammen, in denen z. B. vier Filter hinterander in Verbindung stehen und von Glycerin nach dem Gegenstromprinzip rchflossen werden. Hierbei trifft das Glycerin zuerst auf den Zylinder, der schon längsten in Benutzung steht und daher am wenigsten wirksam ist, um schließı nach fast vollendeter Reinigung den frisch gefüllten letzten Zylinder zu passie-. Das Filter, welches vom Rohglycerin zuerst durchlaufen und daher auch am ten unwirksam wird, wird nach neuer Füllung als viertes Filter eingeschaltet 7.[3]).

Regeneration der Kohle.

Vor der Regeneration der unwirksamen Knochenkohle ist aus dieser das gesaugte Glycerin zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wäscht man diese Knochenıle wiederholt mit Wasser aus, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Gly-ìn enthält. Die Waschwässer benutzt man zum erstmaligen Verdünnen des ıglycerins.

1) Neuerdings wird nach dem Verfahren der Chemischen Fabriken Plagwitz-rbst aus Lösungen von Glycerinpech ein Bindemittel für Tinten, Druckfarben und chdruckwalzen hergestellt. Die Lösungen werden durch Salze der Schwermetalle r der Erdalkalien von den darin gelösten Verunreinigungen befreit. D.R.P. Nr. 345141.
2) Über Bleichung mit Kohle und anderen adsorbierenden Bleichmitteln vgl. im igen auch Bd. I, 722. — 3) Vgl. auch unter Systematische Auslaugung Bd. I, 70.

Die glycerinfreie Knochenkohle wird am besten mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und darauf unter Zusatz von Natronlauge aufgekocht. Das Waschen mit frischem Wasser wird fortgesetzt, bis das Wasser keine alkalische

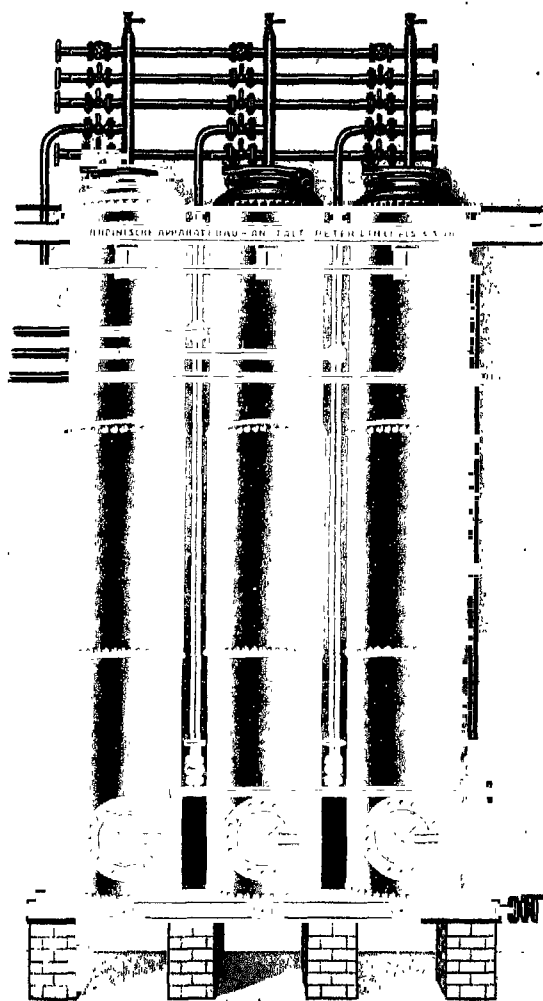



Fig. 46. Raffinationsbatterie von Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

Reaktion mehr aufweist. Die Kohle wird nun getrocknet und dann in Öfen, ähnlich wie sie zur Regeneration der Knochenkohle in Zuckerfabriken dienen, unter Luftabschluß geglüht. Gut regenerierte Knochenkohle muß dann annähernd ebenso wirksam sein wie neue Knochenkohle.

Von den in der Knochenkohle enthaltenen Kalksalzen gehen beträchtliche Mengen in das Glycerin über, da dasselbe Kalksalze leicht löst. Es ist deshalb für viele Zwecke erforderlich, das entfärbte Glycerin nachträglich zu entkalken, was durch Behandeln mit Soda, Natriumoxalat oder mit phosphorsaurem Natron in der Hitze mit darauffolgender Filtration geschieht. Das Filtrat wird dann in Vakuumapparaten eingedampft und wie destilliertes Glycerin weiterbehandelt.

Ein großer Nachteil der eben geschilderten Art der Raffination sind die großen Mengen Knochenkohle, die erforderlich sind, und die damit lästige Aufarbeitung derselben. Auch geht die Reinigung sehr langsam vor sich, da das Glycerin möglichst 24 Stunden auf jedem Filter verbleiben soll und zum Durchlaufen einer vierfiltrigen Batterie mindestens 5 Tage notwendig sind.

Bequemer und schneller arbeitet man mit Entfärbungspulver[1]; hierunter versteht man heute in der Regel Holzkohlepulver, das nach besonderem Verfahren mit Chemikalien gereinigt und durch Glühen „aktiviert" wird. Solche Hochaktivkohlen haben eine bedeutend stärkere Adsorptionskraft als Knochenkohle; sie eignen sich wie diese zur Füllung von Batterien. Meist jedoch werden sie so angewendet, daß das Rohglycerin in einem geeigneten, mit Rührwerk versehenen Gefäß mittels Dampf auf etwa 100° erhitzt und das Entfärbungspulver in kleinen Portionen bei gleichzeitigem, kräftigem Rühren eingetragen wird[2]. Je nach der Qualität des Rohglycerins und des Entfärbungspulvers sowie nach dem Grade der gewünschten Entfärbung sind 3 bis 15% Entfärbungspulver notwendig. Die Einwirkungsdauer bei dieser Methode beträgt nur sehr kurze Zeit, und oftmals ist der Prozeß in einer Stunde beendet. Bei der kurzen Einwirkungsdauer löst das Glycerin aus der Kohle keine oder nur wenig Salze auf und ist daher, vorausgesetzt, daß das Rohglycerin keine beträchtlichen Mengen von Kalk enthielt, ein nachträgliches Abscheiden des Kalkes aus dem Glycerin meistens entbehrlich. Nach sehr sorgsamer Filtration ist die weitere Aufarbeitung genau die gleiche wie bei dem oben angeführten Verfahren mit Stückknochenkohle. Diese Entfärbungspulver lassen sich in den meisten Fällen auch leicht regenerieren.

Bei den meisten Glycerinen wirkt die Raffination mit Entfärbungspulver in Rührapparaten weniger gut als die systematische Raffination auf Kolonnen, die mit stückiger Knochenkohle beschickt sind. Nur den nach letzter Methode behandelten Glycerinen will Heller[3] die Bezeichnung eines Primaraffinats zuerkennen, ob mit Recht, sei dahingestellt[4].

Die Glycerinverluste betragen bei der Raffination mit Bleichpulver bei Bearbeitung eines guten Saponifikatglycerins etwa 1%, können aber bei unreinen, viel Bleichpulver erfordernden Glycerinen auf 3 bis 5% steigen.

Während die bisher erwähnten Raffinationsverfahren auf der Adsorptionswirkung besonders geeigneter Adsorbentien beruhen, sind noch eine Reihe von Reinigungsmitteln in Anwendung, die ihre Wirksamkeit chemischen Einflüssen verdanken. So wird z. B. mit den von der I. G. Farbenindustrie[5] hergestellten Präparaten, Decrolin und Blankit, d. h. Hydrosulfit bzw. Formaldeyd-Zinksulfoxylat, eine rasch und vollkommen wirkende Bleichung infolge des Reduktionsvermögens solcher Verbindungen erzielt. Das Glycerin wird bei 90 bis 100° mit ca. 0,5%, oft auch mit weniger, des Präparates behandelt. Leider behalten die

---

1) Über Entfärben und Entfärbungspulver vgl. auch G. Hauser, Seifens.-Ztg. 1912, 576. — 2) Ähnliche Apparate sind in Bd. I, S. 662, näher beschrieben. — 3) Heller, vgl. Seifenfabrikant 1910, 30, 29. — 4) Über Raffination von Rohglycerin vgl. auch Sanger, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, 787. — 5) D.R.P. Nr. 224394 und Béla [illegible] 1910, I, 210

so behandelten Rohglycerine einen eigentümlichen Geruch bei; auch dunkeln durch Lufteinwirkung (Oxydation) vielfach die gebleichten Glycerine wieder nach. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, daß sich nicht jedes Glycerin bis zur Farblosigkeit raffinieren läßt, und man tut gut, sich durch einen Probeversuch zu versichern, ob das betreffende Rohglycerin sich für eine Raffination eignet. Im allgemeinen lassen sich die aus guten Pflanzenfetten gewonnenen Saponifikationsglycerine gut raffinieren, während die aus minderwertigen Fetten, wie Knochenfett, Tran usw., gewonnenen Rohglycerine sich nicht gut entfärben lassen. Aus Destillations- und Laugenglycerinen kann man keine raffinierten Glycerine darstellen.

Glyceringewinnung bzw. Glycerinreinigung erstreben Guignard & Watrigant[1]) durch Extraktion der stark eingedampften Schlempen mit Alkohol, Aceton oder Amylalkohol.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[2]) reinigen Rohglycerin durch Behandeln mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd, evtl. unter Alkalizusatz. Die entstehenden unlöslichen Bleiglyceride werden mit Schwefelsäure oder allein mit gespanntem Wasserdampf im Druckfaß wieder zersetzt und ergeben ein sehr reines Glycerin.

Ein Glycerinreinigungsverfahren auf kolloidchemischer Grundlage hat sich die Electro-Osmose-Akt.-Ges.[3]) (Graf Schwerin-Gesellschaft) schützen lassen, wonach die Verunreinigungen durch Zusatz wasserlöslicher Silicate, vorzugsweise von Wasserglaslösungen, gegebenenfalls unter Wärmezufuhr, ganz oder teilweise ausgeflockt werden sollen. Natürlich kann der Salzgehalt eines Rohglycerins durch obige Reinigungsmethode nicht beeinflußt werden.

Eine Raffination von Glycerin und ähnlichen Stoffen[4]) will dieselbe Gesellschaft auf elektro-osmotischem Wege erzielen, indem sie glycerinhaltige wässerige Lösungen zwischen Diaphragmen der Wirkung des elektrischen Stromes, gegebenenfalls in der Wärme, unterwirft.

Wasserfreies Glycerin neben wasserfreien Alkaliseifen wird nach einem Verfahren von Ludwig Schmidt[5]), München, durch Verseifen der Fette mit hochkonzentrierten Alkalilösungen erhalten. Das Reaktionsprodukt der Verseifung wird im Vakuum bei 80 bis 100° entwässert. Die zurückbleibende trockene Masse wird fein gemahlen und dann mit solchen organischen Lösungsmitteln die trockene Seife nicht zu lösen vermögen, wie Aceton, Methyl- und Äthylacetat usw., ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und das Glycerin mit Kohle gebleicht.

Nach G. de Belsunce[6]) wird als Extraktionsmittel am zweckmäßigsten Aceton verwendet.

Zum Entfärben von Rohglycerin war ferner *Oxalsäure* vorgeschlagen worden, deren Wirksamkeit durch *Eisenpulver* noch gesteigert wird[7]).

Zu teuer dürfte das Aufhellungsverfahren der Vereinigten Chemischen Werke, Charlottenburg, werden, nach dem Glycerin mit Phosphorsäure oder deren sauren Salzen behandelt wird[8]).

Außer der Destillation mit überhitztem Dampf im luftverdünnten Raum und der Entfärbung mittels Knochenkohle bzw. Entfärbungspulvern hat sich in der Praxis bisher keines der vorgeschlagenen Verfahren einbürgern können, da allein die erstgenannten in Großbetrieben in quantitativer und qualitativer Beziehung den höchsten Anforderungen gerecht werden.

---

1) D.R.P. Nr. 253573, Chem. Centralbl. 1912, II, 1998; D.R.P. Nr. 263354, Chem. Centralbl. 1913, II, 834. — 2) D.R.P. Nr. 303805, D. R.P. Nr. 305174, D.R.P. Nr. 305175, Dt. Parfümerie-Ztg. 5, 178/79, Chem. Centralbl. 1919, IV, 927. — 3) D.R.P. Nr. 323666, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 50, 538. — 4) D.R.P. Nr. 354235. — 5) D.R.P. 376643, Chem. Centralbl. 1923, IV, 259. — 6) G. de Belsunce, Chem. Centralbl. 1925, I, 180. — 7) D.R.P. 347154. — 8) D.R.P. 403077.

III. Eigenschaften des Glycerins[1]).

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Glycerins sind in Band I, S. 127 zwar schon ausführlich behandelt, doch mögen im folgenden die für die Technologie des Glycerins wichtigsten Punkte nochmals hervorgehoben werden.

Glycerin ist im reinen Zustande eine sirupartige, farblose, in dicker Schicht blaue[2]), stark süß, etwas brennend schmeckende Flüssigkeit von neutraler Reaktion. Bei absoluter Reinheit geruchlos, besitzt es auch in sog. „chemisch reinem" Zustande einen ganz schwachen Eigenduft, welcher besonders warnehmbar wird, wenn man Glycerin zwischen den Händen verreibt, oder in eine größere verschlossene, mit reinem Glycerin gefüllte Flasche hineinriecht. Zuckerglycerin zeigt dabei einen von Fettglycerin wesentlich verschiedenen Duft.

Seine Dichte ist nach Gerlach 1,2653 bei 15° C[3]). Die Dichte bei anderen Temperaturen berechnet sich nach der Formel: $d_t = 1{,}26413 + (15 - t)\,0{,}000632$[4]).

Im allgemeinen auch bei strengster Winterkälte flüssig, erstarrt es in wasserfreiem Zustand im Winter manchmal zu einer festen Masse (E.-P. wird zwischen 17 und 20° C angegeben) von rhombischen Krystallen, die sich erst bei Zimmertemperatur (ca. +20°) wieder verflüssigt. Besitzt man erst einmal Glycerinkrystalle, so kann man durch Überimpfen bei niedriger Temperatur gegen 0° sich beliebige Mengen festen Glycerins darstellen[5]).

Glycerin erniedrigt die Oberflächenspannung des Wassers und besitzt eine erhebliche Viscosität. Nachfolgende Tabelle enthält die relative Oberflächenspannung (in Tropfenzahlmaß) und die spezifischen Viscositäten von Glycerinwassergemischen bei 18° C[6]).

Tabelle 18.

Proz. Glycerin	Tropfenzahlen	Spez. Viscosität
0 (Wasser)	102	1,000
10	106	1,314
20	110	1,720
30	114	2,534
40	119	3,645
50	124	5,411
60	130	7,072
70	136	14,209
80	147	43,163
90	158	81,026
100 (Glycerin rein)	172	777,538

Glycerin fühlt sich schlüpfrig wie Öl an und wird daher im Volksmund auch oft fälschlicherweise als „Ölsüß" bezeichnet. Es ist stark hygroskopisch und erzeugt, in konzentriertem Zustand auf die Haut gebracht, ein starkes Wärmegefühl. Konzentrierte Glycerine nehmen aus der Luft begierig Wasser auf, bis

1) Ausführliche Angaben mit Literatur s. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. 1918, Bd. I, S. 502 bis 519. — 2) W. Spring, Bull. de l'assoc. belge des chim. 22, 10; Chem. Centralbl. 1908, I, 1041. — 3) Grün und Wirth, Ztsch. f. angew. Chem. 1919, I, 59. — 4) A. Kailan, Ztschr. f. anal. Chem. 1912, 51, 81; Chem. Centralbl. 1912, I, 1361. — 5) Über Krystallisation von Glycerin vgl. auch Seifens.-Ztg. 1912, 338, 364. — 6) Pablo Martinez Strong, Anal. Fis. anim. 1908, 6, 75; J. Chem. Soc. A. 1908, I, 307. Vgl. auch die Viscositäten nach Engler auf S. 148. Über absolute Zähigkeiten von Glycerinwassergemischen vgl. Karl Seelis, Ztschr. f. physikal. Chem. 1914,

sie einen Glyceringehalt von etwa annähernd 50% erreicht haben. Nach A. Kailan[1]) ist Glycerin mit mittelfeuchter Luft schon bei einem Wassergehalt von 20% im Gleichgewicht.

Glycerin ist in jedem Verhältnis mit Alkohol und mit Wasser mischbar und löst sich leicht in Aceton und einem Gemisch von Alkohol und Äther, während es in Äther allein schwer löslich ist. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Eine spezifische Eigenschaft des Glycerins ist es, das es imstande ist, eine größere Menge von Stoffen zu lösen, welche sonst nur schwierig in Lösung zu bringen sind[2]).

Ganz reines Glycerin siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 290°, enthält es jedoch Spuren von Salzen, was meist der Fall ist, so bildet es beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck leicht Zersetzungsprodukte. Im luftverdünnten Raum läßt sich auch stark verunreinigtes Glycerin mittels überhitztem Dampf unzersetzt destillieren. Unter 50 mm Druck siedet es bei 210°, unter $12^1/_2$ mm bei 179,5°. Vollkommen wasserfreies Glycerin verflüchtigt sich erst bei einer Temperatur von über 100° in merklicher Menge, während wasserhaltiges Glycerin je nach Glyceringehalt schon bedeutend unter dem Siedepunkt des Wassers verdampft. Verdünnte Glycerinlösungen lassen sich daher an freier Luft ohne Verlust nur bis zu einem Glyceringehalt von etwa 65 bis 70% eindampfen[3]). Im Vakuum darf man beim Eindampfen mit der Temperatur nicht höher als 95° gehen. Durch Erhitzen auf 150 bis 160° läßt sich Glycerin vollständig verdampfen. Glycerin ist auffallend beständig gegen Lufteinfluß (also gegen Oxydation). Bei rascher Erhitzung tritt starke Acroleinentwicklung unter Abscheidung von Kohle auf.

Bei Belichtung findet an der Luft Oxydation zu Glycerinaldehyd statt[4]). Durch ultraviolette Bestrahlung bei 25° und neutraler Reaktion entsteht etwas Glycerose (Glycerinaldehyd), bei alkalischer Reaktion in Gegenwart von Luft etwas β-Akrose. Die 10proz. wässerige Lösung zersetzt sich bei Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe (550 Volt) rasch unter Bildung von Formaldehyd, Säuren und anderen aldehydischen Produkten. Wasserstoffsuperoxyd aktiviert diese Reaktion[5]). Bei elektrolytischer Oxydation entsteht an der Anode primär Glycerinaldehyd, der Glykolaldehyd und Formaldehyd liefert. Aus diesen entsteht sekundär eine Pentose, außerdem treten als Zerfallsprodukte Ameisensäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd auf, ferner als Oxydationsprodukt Tartronsäure[6]). Die Alkalischmelze von Glycerin liefert je nach der Temperatur wechselnde Mengen von Formiat, Acetat, Oxalat und Carbonat unter gleichzeitiger Entbindung von Wasserstoff[7]).

Auf Goldsalze wirkt Glycerin in sodaalkalischer Lösung reduzierend[8]).

Mit Gallussäure läßt es sich zu gerbstoffartigen Produkten kondensieren[9]).

---

1) A. Kailan, Ztschr. f. analyt. Chem. 1912, 51, 81. — 2) Genaueres s. Bd. I, S. 131, sowie Seifens.-Ztg. 1903, 23. — 3) Nach Steiner, Seifenfabrikant 1920, 375, tritt beim Eindampfen in offener Pfanne schon bis zu ca. 30proz. Lösung ein Verlust von 0,8%, bis zu 60proz. Lösung sogar von 3% ein, so daß man nicht über 40% Glyceringehalt hinausgehen darf. — 4) Ch. W. Bennett, J. Physic. Chem. 1916, 16, 614. Glycerin wirkt infolgedessen auf gewisse durch Reduktion bleichbare Farbstoffe als Sensibilisator und beschleunigt das Ausbleichen derselben. — 5) V. Henri, A. Ranc und H. Bierry, Chem. Centralbl. 1911, I, 1196; 1912, II, 19. — 6) W. Löb und G. Pulvermacher, Ztschr. f. Elektrochem. 1910, 5; Biochem. Ztschr. 1909, 17, 343. — 7) A. Buisine, Seifens.-Ztg. 1903, 494. — 8) E. Přiroznik, Chem. Centralbl. 1912, I, 209. — 9) E. Fischer und K. Freudenberg, Berl. Ber. 1912, 45, 915.

Mit Fettsäuren tritt bei Erhitzung im Vakuum oder CO_2 schon bei 160 bis 60° Veresterung ein[1]. Man versucht neuerdings diese Reaktion zum „Entäuern" von Rohölen für die Speiseölfabrikation technisch anzuwenden. Die Bilung des Acetats wird durch Schwefelsäure, Kaliumbisulfat oder Aluminiumsulfat eschleunigt[2]. Der pharmazeutisch und sprengstofftechnisch verwendbare Kohlenäureester, ein bei 148° schmelzender krystallinischer Stoff, entsteht aus Glycerin urch Umsetzung mit anderen Kohlensäureestern oder durch Behandlung mit 'hosgen unter geeigneten Bedingungen[3].

Mit Borsäure verbindet sich Glycerin zu einer komplexen Säure, deren Bildung ich durch Erhöhung des elektrischen Leitvermögens einer Borsäurelösung durch ilycerinzusatz zu erkennen gibt[4].

IV. Die Verwendung des Glycerins.

Infolge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften findet das Glyerin eine außerordentliche vielseitige Verwendung[5].

In der Arzneikunde und pharmazeutischen Praxis wird es zu zahlreichen wecken als Arznei und Lösungsmittel benutzt. Bei Hals- und Kehlkopfleiden 'ird es in wässeriger Lösung zum Gurgeln verordnet. Per os in größeren Mengen enossen, wirkt es abführend. Von Arzneimitteln, die mit Vorliebe in Glycerinösung verordnet werden, seien besonders Borsäure, Jodkalium und Pepsin genannt. einer erweichend wirkenden Eigenschaft wegen verwendet man es auch zur Darellung von Salben (Unguentum glycerini).

Glycerin bildet einen wesentlichen Bestandteil vieler Haut-, Haar- und Zahnflegemittel, sowie mancher Seifen.

Als Hautpflegemittel darf jedoch das Glycerin nur in wässeriger Verdünnung enutzt werden, da konzentriertes Glycerin bei empfindlicher Haut infolger seiner arken wasseranziehenden Eigenschaft Entzündungen hervorrufen kann.

Als Süßstoff wurde Glycerin, besonders in den 80er Jahren, zum Süßen on Wein, Likör und von Bier an Stelle von Malz verwendet. (Scheelisieren oder lycerinieren des Weins.) Später ist dieser Zusatz zum Wein gesetzlich verboten orden, aber immerhin kommen noch häufig genug Verstöße gegen dieses Gesetz or. Man süßt und konserviert gleichzeitig mit Glycerin Limonaden, Essenzen, rüchte, Eiweiß und Mostrich bzw. Senf. Auch Schokolade wird mit Glycerin esüßt. Man konserviert ferner durch Glycerinzusatz Fleisch[6].

Als Extraktionsmittel wird Glycerin in der Bierbrauerei zur Extraktion on Hopfen, ferner in der Fabrikation ganz zarter Blütenwohlgerüche verwendet, ie sich durch Destillation verändern würden.

Nicht unwesentliche Mengen von Glycerin verbraucht die Tabakindustrie, obei das Glycerin unter anderem dazu dient, dem Tabak einen gewissen Feuchtigeitsgehalt zu erhalten.

1) J. Belucci und R. Manzetti, Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] 1911, 20, 125, 235. — J. Belucci, Gazz. chim. ital. 1912, 42, 283. — G. Gianoli, Atti R. Acad. ei Lincei Roma [5] 1911, 20, I 348, II 653. — 2) Senderens und Aboulenc, Chem. entralbl. 1914, I, 1334. — 3) Scheuble und Hochstetter, D.R.P. Nr. 252758. — J. Boeseken und A. van Rossem, Chem. Centralbl. 1912, I, 877. Nach Ad. Grün thält die Glycerinborsäure zwei Moleküle Glycerin und ein Molekül Borsäure. — Feld & Vorstmann, Bendorf a. Rh., „Die Fabrikation von Glycerin". Zweite verehrte Auflage. S. 10. — 6) Über negativen Nährwert und schädliche Nebenwirkungen es Glycerins vgl. E. Eckardt, Pharm. Ztg. 1912, 57, 786.

In der Lederindustrie braucht man Glycerin zum Anfeuchten und Geschmeidigmachen des Leders, zum Färben desselben (Chromfärberei) und in der Lohgerberei. Auch die Hut- und Filzfabrikation benötigt Glycerin.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Glycerin in der Textilindustrie, um dem Garn oder Gewebe Geschmeidigkeit und Weichheit zu erteilen, und in der Appretur der fertigen Ware. Auch Färberei[1]) und Zeugdruck haben großen Glycerinbedarf, ebenso die Fabrikation von Kunstwolle.

Beträchtliche Mengen Glycerin werden in der Papierfabrikation benötigt zur Herstellung von Pergament und von Buntpapier und in der Fabrikation künstlicher Blumen.

Weiter verbraucht die Industrie der Hektographen- und Buchdruckwalzenmassen, die Leim- und Gelatinefabrikation Glycerin; Hektographen- und Kopiertinten, Stempelfabriken und Kopierpapiere enthalten meistens Glycerin. Man benutzt es ferner zur Herstellung von gewissen Zementen und Kitten[2]), man verwendet es in der Photographie[3]) wegen seiner Elastizität zur Füllung von hydraulischen Pressen[4]) und als Bremsflüssigkeit für Rohr-Rücklaufgeschütze und sonstige Bremsvorrichtungen, als Kochbadflüssigkeit für Feldküchen, für elektrische Akkumulatoren. In Fällen, in denen sich die Verwendung von Mineralölen verbietet, verwendet man Glycerin zum Schmieren von Pumpen. Auch als Schmier- und Abdichtungsmittel bei Kälte- und Eismaschinen wird es benutzt, da es, in nicht völlig wasserfreiem Zustand angewendet, nicht gefriert. Für Gasuhrenfüllung wird vielfach verdünntes Glycerin benutzt, um das oftmalige Nachfüllen mit Wasser zu vermeiden und das Einfrieren bei Winterkälte auszuschließen. Aus dem gleichen Grunde hat es auch ausgedehnte Verwendung als Autokühlmittel (Anti-freeze) gefunden.

Konzentriertes Glycerin hat ausgesprochen konservierende Eigenschaften. In der Nahrungsmittelindustrie wurde seine Verwendbarkeit bereits erwähnt, aber auch zur Konservierung anatomischer Präparate und zur Sterilisierung chirurgischer Instrumente wird es mit Vorteil benutzt[5]).

Während bei den bisher aufgezählten Verwendungsarten die physikalischen bzw. physiologischen Eigenschaften des Glycerins in Erscheinung traten, bildet die Verwendung von Glycerin als chemisches Zwischen- bzw. Rohprodukt weitere große Verwendungsmöglichkeiten: für die Herstellung von Glycerinderivaten, insbesondere von Nitroglycerin für die Fabrikation von Dynamit, von sog. Sicherheitssprengstoffen und von rauchlosen Pulvern wird die Hauptmenge der Weltproduktion von Glycerin verwendet.

Zu den vielgebrauchten Glycerinderivaten gehören ferner das Glycerinmono- und dichlorhydrin, welche sowohl als Ausgangsmaterial für Sprengstoffe[6]), als auch als Lösungsmittel[7]) geschätzt werden; für letzteren Zweck finden

---

1) Ch. W. Bennet, „Glycerin als Sensibilisator beim Ausbleichverfahren". J. phys. Chem. 16, 614/15; Chem. Centralbl. 1912, II, 1763. Fr. Erban, Glycerinzusatz zu alkalischen Tonerden, Chrom- und Eisenbeizen. Färber-Ztg. 24, 323/26, 343/48, 361/66; Chem. Centralbl. 1913, II, 1626. — 2) H. E. Merwin, „Bleiglätte-Glycerinzement". J. Ind. Engin. Chem. 9, 390; Chem. Centralbl. 1918, I, 310. — 3) Lüppo-Cramer, „Glycerinentwickler", Kolloid-Ztschr. 15, 164/66; Chem. Centralbl. 1915, I, 591. — 4) Vgl. Hydraulische Pressen, Bd. I, S. 379, Tabelle. — 5) Vgl. auch Bd. I, S. 129. — 6) Deutsche Sprengstoff-A.-G., D.R.P. Nr. 229536, Chem. Centralbl. 1911, I, 274; D.R.P. Nr. 229872, Chem. Centralbl. 1911, I, 358; Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co., A.-G., D.R.P. Nr. 254709, Chem. Centralbl. 1913, I, 348. — 7) Chemische Fabrik Griesheim-Electron, D.R.P. Nr. 238341, Chem. Centralbl. 1911, II, 1079; Chemische Fabrik von Heyden, D.R.P. Nr. 263106, Chem. Centralbl. 1913, II, 730.

auch Glycerinacetate[1]) und butyrate (auch Acetin und Butyrin genannt) Verwendung, außerdem noch als Lösungsmittel für Lacke. Der Glycerinester der Montansäure ist als Karnaubawachs-Ersatz vorgeschlagen worden[2]). Die Glycerinphosphorsäure, von Pelouze entdeckt, wird meist in Form ihres Calcium-, Eisen- und Natronsalzes therapeutisch als allgemeines Tonicum verwandt, ebenso wie das als Nerven- und Gehirnsubstanz im tierischen Organismus eine große Rolle spielende Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit gemischten Fett-Phosphorsäureglycerinestern (siehe Kapitel „Lipoide", Bd. I, S. 243).

Auch die Darstellung von Acrolein[3]) durch Zersetzung von Glycerin mit Hilfe von anorganischen Salzen bei höherer Temperatur muß hier angeführt werden. Bekannt ist ferner die Glycerinverwendung bei der Darstellung von Chinolin, welches zu dem wertvollen Farbstoff Chinolingelb in naher Beziehung steht, und zur Fabrikation einiger Farbstoffe der Alizarinreihe. Kondensationsprodukte von Glycerin und Naphthol bilden wertvolle Ausgangsmaterialien für Farbstoffe[4]). Schließlich seien noch die durch Erhitzung von Glycerin auf 250 bis 275° unter Abspaltung von Wasser gebildeten Polymerisationsprodukte des Glycerins, die Polyglycerine, erwähnt. Die Kondensation wird durch kleine Alkalimengen (bis 0,5%) katalytisch begünstigt, während größere Alkalimengen zersetzend wirken. Polyglycerine und Diglycerine werden als Zusatz zu Glycerin verwandt, welches zur Herstellung nicht gefrierbarer Sprengstoffe von plastischen Massen und in der Textilindustrie Benutzung finden soll[5]).

Zum Schlusse sei noch auf die chemischen Veränderungen im Glycerin durch Einwirkung von Schimmelpilzen hingewiesen. Verdünnte wässerige Glycerinlösungen sind ein vorzüglicher Nährboden für Pilze[6]). Aus diesem Grunde hat man beim Aufbewahren von dünnen Glycerinwässern in der Industrie auf das Fernhalten von Pilzen sorgsamst zu achten. Besonders in warmer Jahreszeit kann unter Umständen starke Schimmelbildung zu völligem Verschwinden des Glyceringehaltes der sog. „Süßwässer" führen.

V. Die Handelssorten des Glycerins und ihre Qualitätsprüfung.

Die Qualität eines Glycerins läßt sich im allgemeinen schon durch die Geschmacksprobe, durch Bestimmung des Aschegehaltes und der Dichte ermitteln. Im folgenden werden bei Besprechung der einzelnen Handelssorten[7]) des Glycerins diese Kriterien Erwähnung finden.

I. Glycerin chemisch rein (doppelt destilliert).

Das chemisch reine Glycerin wird in den allermeisten Fällen den Anforderungen des Arzneibuches (Pharmakopöe) des betreffenden Landes entsprechend gehandelt.

1) Schimmel & Co., Glycerinacetat als Verfälschungsmittel von ätherischen Ölen. Geschäftsbericht April/Oktober 1917, Chem. Centralbl. 1918, I, 491. — 2) Schliemanns Ceresinfabrik, D.R.P. Nr. 244786 (1913). — 3) A. Wohl und B. Mylo, Berl. Ber. 45, 2046/54; E. J. Witzemann, J. Amer. Chem. Soc. 36, 1766/70; Chem. Centralbl. 1914, III, 974; A. Wohl und Fr. Momber, Berl. Ber. 47, 3346/58. — 4) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 283066, Chem. Centralbl. 1915, I, 814. — 5) D.R.P. Nr. 198768; Engl. Pat. Nr. 24608/1910. — 6) C. Wehmer, Chem.-Ztg. 37/39; Chem. Centralbl. 1913, I, 829. Weitere Zusammenstellungen der Verwendungsarten des Glycerins finden sich bei Deite, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41; s. auch Deite-Kellner, „Das Glycerin", Berlin 1923, S. 381—423. — 7) Vgl. auch O. Heller, Seifenfabrikant 1903, 23, 597, 625, 649, 673.

Die in den verschiedenen Ländern verlangte Grädigkeit liegt innerhalb des Bereiches nachstehender Tabelle.

Dichte bei 15° (spez. Gewicht	Grade Bé (Baumé)
1,26	31°
1,25	30°
1,24	29°
1,23	28°
1,21	26°
1,19	24°
1,15	19°
1,14	18°
1,11	17°

In den verschiedenen Staaten erfolgt die Prüfung des Glycerins auf die jeweils geforderten Eigenschaften und den in den betreffenden Arzneibüchern (Pharmakopöen) aufgenommenen Vorschriften, von denen die wichtigsten teils vollständig, teils auszugsweise nachstehend wiedergegeben werden.

Das deutsche Arzneibuch VI (D.A.B. 6) 1926 stellt folgende Anforderungen[1]).

Klare, farblose, süße, sirupartige Flüssigkeit, die bei großen Mengen einen schwach wahrnehmbaren, eigenartigen Geruch besitzt und in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist, nicht aber in Äther, Chloroform und festen Ölen löslich ist und Lackmuspapier nicht verändert. Spezifisches Gewicht ist 1,221 bis 1,231.

Verreibt man etwa 1 g Glycerin zwischen den Händen, so darf kein fremdartiger Geruch wahrnehmbar sein. Eine Mischung von 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach halbstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Die wässerige Lösung 1:5 darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht sofort verändert und durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalescierend getrübt werden. Die wässerige Lösung 1 zu 5 darf weder durch Ammoniumoxalatlösung (Calciumsalze), noch durch verdünnte Calciumchloridlösung (Oxalsäure), noch nach Zusatz von drei Tropfen verdünnter Essigsäure durch drei Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze) verändert werden. Die wässerige Lösung 1 zu 5 darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze).

5 ccm Glycerin müssen, in offener Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, bis auf einen dunklen Anflug verbrennen (fremde Beimengungen, Rohrzucker); bei weiterem Erhitzen darf kein oder nur ein unwägbarer Rückstand hinterbleiben. Wird eine Mischung von 1 ccm Glycerin und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit im Wasserbad auf 60° erwärmt, so darf sie sich nicht gelb färben (Acrolein); wird sie nach dem Entfernen vom Wasserbade sofort mit 3 Tropfen Silberhydratlösung versetzt, so darf innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung eintreten (reduzierende Stoffe).

Die Mischung von 1 ccm Glycerin und 1 ccm Natronlauge darf beim Erwärmen im Wasserbade sich weder färben (Traubenzucker) noch Ammoniak (Ammoniumverbindungen) oder einen Geruch nach leimartigen Stoffen entwickeln.

Wird eine Mischung von 50 ccm Glycerin, 50 ccm Wasser und 10 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge eine Viertelstunde lang im Wasserbad erwärmt, so müssen zum Neutralisieren der abgekühlten Flüssigkeit mindestens 4 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure erforderlich sein, Phenolphthalein als Indicator (Fettsäureester).

5 ccm Glycerin dürfen sich beim Kochen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure nicht gelb färben (Schönungsmittel).

Das englische Arzneibuch (B.P. 3) stellt folgende besonderen Bedingungen:

Spez. Gewicht 1,260. Mischt man 1 Tl. Glycerin mit 1 Tl. Schwefelsäure und hält die Mischung auf Zimmertemperatur, so darf kein Dunklerwerden, keine oder höchstens

1) Vgl. A. Hellriegel, Einige Bemerkungen über Glycerin (Ph. V), Ap.-Ztg. 28 42/43; Chem. Centralbl. 1913, I, 836.

ganz schwache strohgelbe Färbung eintreten (organische Verunreinigungen). Beim vorsichtigen Erhitzen mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol (90%) und verdünnter Schwefelsäure darf kein fruchtartiger Geruch auftreten (Buttersäure).

Wird eine Mischung von 2 ccm Glycerin mit 5 ccm verdünnter Salzsäure (1:7) in einem Reagensglas mit 1 g reinem Zinn versetzt, über die Öffnung des Glases ein Streifen Filtrierpapier gehalten, das zuvor mit 1 bis 2 Tropfen Quecksilberchloridlösung befeuchtet und angetrocknet wurde, so darf selbst nach 15 Minuten kein gelber Fleck auf dem Filtrierpapier erzeugt werden (Arsen).

Das Arzneibuch der Vereinigten Staaten von Amerika (U.S.Ph. 10), 1926, macht folgende besonderen Ansprüche:

Glycerin (Glycerol).

Glycerin soll nicht weniger als 95% $CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH—CH_2 \cdot OH$ enthalten. Identitätsprüfung: Erhitzt man einige Tropfen Glycerin mit ungefähr 0,5 g Kaliumbisulfat, so werden stechende Dämpfe von Acrolein entwickelt.

Reinheitsprüfungen: Glycerin muß farblos aussehen, wenn man es in einem senkrecht stehenden, aus farblosem Glas hergestellten Reagensglas von 30 mm Durchmesser im durchfallenden Licht betrachtet.

Spezifisches Gewicht: nicht unter 1,249 bei 25° C.

Eine wässerige Lösung von Glycerin (1:20) muß gegen Lackmuspapier neutral reagieren.

Erhitzt man 50 g Glycerin in einer offenen, flachen, 100 ccm fassenden Porzellanschale bis zur Entzündung und läßt es ohne weitere Wärmezufuhr an einem luftzugfreien Ort verbrennen, so darf der aus organischem und unorganischem Material bestehende Rückstand nicht mehr als 0,015% betragen. Erhitzt man den Rückstand bei schwacher Rotglut, bis vollständige Verbrennung eingetreten ist, so darf der anorganische Rückstand nicht mehr als 0,007% betragen.

Bringt man 5 ccm Glycerin in einen 50 ccm fassenden Glasstöpselzylinder, fügt 5 ccm Schwefelsäure hinzu und schüttelt eine Minute lang kräftig durch, so darf nach einstündigem Stehen höchstens eine gelbe Färbung entstehen (rasch verkohlende Substanzen).

Mischt man 50 ccm Glycerin mit 50 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser, fügt 5 ccm halbnormale Natriumhydroxydlösung hinzu, kocht die Mischung 5 Minuten lang, kühlt ab und titriert den Überschuß an Alkali mit halbnormaler Salzsäure (Phenolphthalein als Indicator), so dürfen nicht weniger als 4 ccm halbnormale Salzsäure verbraucht werden (Fettsäuren und Ester).

10 ccm einer wässerigen Lösung von Glycerin (1:10) müssen klar bleiben nach Zusatz von 0,5 ccm Calciumchlorid (Oxalat) oder von 0,5 ccm Silberhydrat (Chlorid); auf Zusatz von 5 Tropfen Chlorbariumlösung zu 10 ccm der mit 3 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzten Glycerinlösung darf keine Trübung entstehen (Sulfat).

Eine wässerige Glycerinlösung muß den Anforderungen der Prüfung auf Schwermetalle und Arsen standhalten.

Eine Mischung von 5 ccm Glycerin und 5 ccm einer wässerigen Lösung von Kaliumhydroxyd (1:10), darf nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 60° C nicht gelb werden (Acrolein, Glucose) oder nach Ammoniak riechen (Ammoniumverbindungen).

Die Prüfung auf Schwermetalle nach dem amerikanischen Arzneibuch 10: Man säuert 10 ccm einer wässerigen Lösung der zu untersuchenden Substanz (1:50) in einem 25 ccm fassenden Reagensglas von 2 ccm Durchmesser mit 1 ccm verdünnter Salzsäure an, erwärmt auf etwa 50°, fügt das gleiche Volum einer frischbereiteten Schwefelwasserstofflösung hinzu, verschließt das Glas und läßt die Mischung eine halbe Stunde bei 35° stehen. Nach dieser Zeit muß die Mischung noch nach Schwefelwasserstoff riechen. Wenn nicht, muß sie mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt werden und wieder eine halbe Stunde stehengelassen werden. Eine evtl. eintretende Verfärbung muß mit der eines auf dieselbe Weise mit denselben Mengen von Reagenzien, jedoch ohne Substanz angestellten blinden Versuches übereinstimmen, wenn man die beiden Versuchsgläser bei auffallendem Licht vor einer weißen Fläche betrachtet. Es kann dabei eine leichte Trübung durch die Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff eintreten. Wenn nötig, wird die Lösung filtriert und ammoniakalisch gemacht: eine Grünfärbung darf eintreten, nicht jedoch ein Niederschlag erzeugt werden. Der Zusatz von Ammoniak muß unterbleiben, wenn solche Salze geprüft werden sollen, die mit Ammoniak einen Niederschlag erzeugen.

Die schwedische Pharmakopöe (Ph. Sued. X.), 1925, stellt folgende besonderen Bedingungen:

Spez. Gewicht: 1,225 bis 1,235.

Wird eine Mischung von 1 ccm Glycerin und 3 ccm Zinnchlorür im Wasserbade 15 Minuten lang erwärmt, so muß sie klar und farblos bleiben.

Eine Mischung von 50 g Glycerin, 50 ccm Wasser und 10 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge soll, nachdem sie 15 Minuten lang in kochendem Wasserbade erhitzt und darauf abgekühlt worden ist, mindestens 5 ccm von $^n/_{10}$-Chlorwasserstoffsäure zur Neutralisierung erfordern (Fettsäureester).

Das japanische Arzneibuch (P. J. V. 1922):

Spez. Gewicht: 1,225 bis 1,235.

Mischt man 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung, so darf die Mischung innerhalb einer Stunde keine dunkle Farbe annehmen.

1 Tl. Glycerin, mit 5 Tl. Wasser verdünnt, muß neutral reagieren und darf sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, Bariumnitratlösung, Ammoniumoxalatlösung oder Calciumchloridlösung nicht verändern. In der gleichen Verdünnung darf Glycerin mit Silbernitrat nur eine Opalescenz ergeben, und nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salzsäure darf Ferrocyankaliumlösung nicht sofort eine Blaufärbung hervorrufen.

Wenn man 5 ccm Glycerin bis zur Entzündung erhitzt, soll es vollständig verbrennen und nur einen schwarzen Rückstand (Fleck) hinterlassen, der nach vollständiger Verbrennung keinen wägbaren Rückstand hinterlassen darf.

Wenn man 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniakwasser im Wasserbad auf 60° erwärmt, so darf keine Gelbfärbung eintreten.

Fügt man unmittelbar darauf zu der warmen Lösung 3 Tropfen Silbernitratlösung und läßt einige Zeit stehen, so darf nach 5 Minuten weder eine Färbung entstehen, noch ein schwarzbrauner Niederschlag ausfallen.

Nach Erwärmen von 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Natriumhydroxydlösung darf sich die Mischung weder färben noch nach Ammoniak oder Leim riechen.

Beim schwachen Erwärmen von 1 ccm Glycerin mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure darf kein unangenehmer ranziger Geruch auftreten.

50 ccm Glycerin werden mit 50 ccm frisch gekochtem und filtriertem Wasser und mit 10 ccm einer $^n/_{10}$-Kaliumhydroxydlösung versetzt, die Mischung 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten Phenolphthaleinlösung hinzugefügt. Zur Entfärbung der Lösung dürfen höchstens 4 ccm einer $^n/_{10}$-Salzsäure verbraucht werden.

Die französische[1]), dänische, österreichische Pharmakopöe stellen keine besonderen, von dem Deutschen Arzneibuch wesentlich abweichenden Anforderungen.

II. Glycerin destilliert farblos (technisch rein).

Die Ware soll farblos sein, braucht jedoch im übrigen nicht den Anforderungen der Pharmakopöen zu entsprechen. Der gesamte Aschengehalt darf jedoch keinen Zweifel lassen, daß man es mit einem destillierten Produkt zu tun hat. Die British Tobacco Co. stellt allerdings bezüglich des Arsengehaltes ganz besonders hohe Anforderungen.

Nachstehend sei in Anlehnung an obige Vorschrift ein Apparat zur Arsenbestimmung angegeben, der sich ausgezeichnet bewährt hat. Die Methode liefert recht exakte Ergebnisse und kann zur Kontrolle der betreffenden Pharmakopöe-Vorschriften mit Erfolg benutzt werden.

I. Apparat.

Die Apparatur besteht am besten ganz aus Glas. In einem 200 ccm Kolben mit kurzem Hals mündet ein Rückflußkühler. Dieser ist mittels Schlauchverbindung an eine Waschflasche angeschlossen, deren Gasaustrittsrohr genau 6 mm lichte Weite hat.

---

1) Léo Bonner, Nachweis der Ameisen- und Essigsäure. Bull. des Sciences Pharm. **20**, 99 bis 101; Chem. Centralbl. 1913, I, 1364.

II. Chemikalien.

Benötigt werden:

a) Chemisch reine Salzsäure (D. 1, 127) mit einem Zusatz von 1% chemisch reinem Zinnchlorür,
b) chemisch reines Zink (zerrieben),
c) Bleiacetatlösung 10%,
d) Filtrierpapierstückchen, ca. 4 qcm, die mit 5 proz. Sublimatlösung getränkt und dann getrocknet sind,
e) Hartparaffin.

III. Arbeitsweise.

5 g Glycerin und 5 g Zink werden auf einer guten Handwage abgewogen, mit 10 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser in das Kölbchen gegeben. Die Gasaustrittsöffnung an der Waschflasche wird mit einem der obigen Filterblättchen mittels ein wenig Leim genau verschlossen und der Kühler angestellt. Die Gasentwicklung soll so stark sein, daß durch die Waschflasche etwa 35 bis 40 Gasblasen in der Minute streichen. Man läßt nun den Apparat $1^3/_4$ Stunden gehen und stellt alsdann unter den Kolben eine kleine Gasflamme, die in ca. $^1/_4$ Stunde den Kolbeninhalt zum Kochen bringt. Wenn die ersten Tropfen aus dem Rückflußkühler zurückzufließen beginnen, löst man vorsichtig das Filterblättchen mit dem mehr oder weniger stark gelb bis rotbraun gefärbten Fleck in der Mitte von dem Glasrohr ab und taucht es zur Fixierung in verflüssigtes Paraffin ein. Das erhärtete Filterblättchen legt man zwischen zwei Glasplatten und stellt bei durchscheinendem Tageslicht die Intensität der Färbung des Fleckes fest.

IV. Berechnung des Arsengehaltes.

Um eine genaue Schätzung bzw. Berechnung des Arsengehaltes zu ermöglichen, bereitet man sich eine Lösung von arseniger Säure, die im Kubikzentimeter 1 Millionstel arseniger Säure enthält. Durch Zusatz von 2,5, 5, 10 und 20 ccm der Lösung zu einem Blindversuch stellt man sich eine Farbskala von Flecken her, und durch Vergleich mit diesen Flecken läßt sich recht genau der Arsengehalt des Glycerin abschätzen.

V. Fehlerquellen.

Eine Anzahl von Fehlerquellen können die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen. Auf folgende Punkte sei es besonders hingewiesen:

a) Die angewendeten Chemikalien, insbesondere Zink und Salzsäure, müssen durch Blindversuche auf ihre Arsenfreiheit geprüft sein.
b) Der Apparat muß absolut gasdicht sein.
c) Das angewendete Zink muß grob zerrieben sein (nicht gepulvert und nicht granuliert).
d) Nach jedem Versuch muß der Apparat gut entlüftet werden (mittels Luftdurchblasen oder Saugen).
e) Bei sehr starkem Arsengehalt, d. h., wenn die starke Dunkelfärbung des Fleckes die Schätzung der Arsenmenge schwierig macht, muß man den Versuch mit kleinerer Glycerinmenge wiederholen (mit 2,5, 1 bzw. 0,5 g).
f) Die Fleckenvergleichsskala muß ziemlich oft, etwa alle 14 Tage erneuert werden, da sich die Intensität der Flecke nach und nach verändert.

III. Glycerin farblos kalkfrei.

Dieses Glycerin braucht nicht destilliert, muß aber völlig kalkfrei sein (natürlich auch frei von Magnesia, Zinkoxyd usw.), damit in Glycerintransparentseifen durch Bildung unlöslicher Carbonate Trübungen nicht entstehen können.

IV. Dynamitglycerin und Glycerin destilliert gelblich.

Dynamitglycerin ist gewöhnlich einmal destilliertes Glycerin, das wenig Wasser enthalten soll, aber gelblich sein darf. Verunreinigungen soll es nur in geringen Mengen enthalten.

Für das für Sprengstoffzwecke gebrauchte Glycerin gelten besondere Lieferungsvorschriften, die in wesentlichen Punkten voneinander abweichen [1]. Im nachfolgenden sei zunächst ausführlich die Nobels Specification Nr. 21D der „Nobels Explosives Company Ltd.", Glasgow, angeführt, die eine der maßgebendsten sein dürfte [2].

Spez. Gewicht (15,5° C) nicht über 1,262. Reaktion gegen Lackmus neutral.

Farbe und Geruch: Glycerin muß von heller Farbe sein und darf beim Erhitzen auf 100° C nicht unangenehm riechen.

Gehalt: nicht weniger als 98,5% Reinglycerin (bestimmt nach der Acetinmethode auf S. 9 bis 11 der „Internationalen Standard-Methode, 1911").

Wassergehalt: nicht über 1,5%, bestimmt nach der I. S. M.

Das Glycerin soll nicht mehr als 0,01% Chlorid (berechnet als NaCl) enthalten.

Asche: Der Aschegehalt soll 0,55% nicht überschreiten.

Probe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung: Werden 10 ccm einer 10proz. Glycerinlösung mit 10 ccm einer 10proz. Ammoniaklösung gemischt, 10 ccm einer 10proz. Silbernitratlösung hinzugefügt, auf 60° erhitzt und 10 Minuten lang im Dunkeln stehengelassen, so darf das Silbernitrat nicht merklich reduziert werden.

Verseifungswert: Der wie nachstehend zu ermittelnde Verseifungswert darf 0,1% Na_2O [3] nicht überschreiten. In einem Kolben werden 100 g Glycerin abgewogen, 3 ccm Normalnatronlauge und 200 ccm siedendes kohlensäurefreies Wasser hinzugefügt, mit einem Stöpsel dicht verschlossen, eine Stunde auf dem kochenden Wasserbad gehalten, abgekühlt und der Überschuß mit Normalsäure (Phenolphthalein) zurücktitriert.

Norwegen verlangt Lieferung nach einem besonderen Nobels Test, dessen Anforderungen in einzelnen Punkten noch schärfer sind.

Japan fordert unter anderem eine Probenitrierung, wofür die Vorschrift wie folgt lautet [4]:

1 Tl. Glycerin wird mit einer Lösung von 3 Tl. reiner Salpetersäure (D. wenigstens 1,5) und 5 Tl. reiner Schwefelsäure (D. wenigstens 1,84) bei einer Temperatur unter 20° C nitriert, und innerhalb von 45 Minuten nach Eintritt der chemischen Verbindung ist das Glycerin von der Säurelösung zu scheiden. Die Scheideschichten sollen deutlich sein und zwischen den Schichten darf nicht viel Schwimmendes vorhanden sein. Das Quantum des so erhaltenen Nitroglycerins muß wenigstens 200% von der Probe betragen.

Eine genaue Vorschrift zur Ausführung der Probenitrierung zwecks Beurteilung und Bewertung der Dynamitglycerine lautet wie folgt:

Man kühlt 160 g eines Säuregemisches (hergestellt aus 2 Gewichtsteilen reiner Schwefelsäure von 66° Bé und 1 Gewichtsteil reiner Salpetersäure D = 1,5) in einem ca. 500 ccm fassenden Becherglase auf 10 bis 15° durch Einstellen in ein geräumiges, mit eiskaltem

---

1) Analyse von Dynamitglycerin. Revue de Chimie industr. 28, 133/35; Chem. Centralbl. 1919, IV, 328; vgl. auch O. Heller, Seifenfabrikant 1910, 30, 205. — 2) Vgl. dazu O. Heller, Seifenfabrikant 1913, 33, 2953. — 3) Von anderer Seite wird sogar nur 0,06 bis 0,08% Na_2O gefordert. Seifens.-Ztg. 1913, 1062. — 4) Ein Beitrag zur Beurteilung des Dynamitglycerins, Fr. Hofwimmer, Chem.-Ztg. 1912, 36, 41/44; Chem. Centralbl. 1912, I, 948. Daselbst Angabe eines zur Probenitrierung geeigneten Apparates.

Wasser gefülltes Gefäß ab. Man läßt darauf 20 g des zu untersuchenden Dynamitglycerins, am besten aus einer kleinen getrockneten Bürette, tropfenweise hinzufließen, unter ständigem Umrühren mit dem Thermometer.

Das Zufließen des Glycerins muß so reguliert werden, daß die Temperatur von 25° unter keinen Umständen überschritten wird[1]). Ist alles Glycerin eingetragen, so läßt man das Gemisch unter Umrühren bis auf wenigstens 15° abkühlen und gießt es dann, falls es sich um eine rohe Bestimmung handelt, in einen absolut trockenen Meßzylinder.

Bei einem guten Dynamitglycerin muß nun die Scheidung zwischen Nitroglycerin und Säure sehr schnell erfolgen und die Scheidungsfläche spiegelglatt sein. Schweben im Nitroglycerin Wolken[2]), ist die Scheidungsgrenze undeutlich, oder trennt sich das Gemisch innerhalb 5 bis 10 Minuten überhaupt nicht, so ist das Glycerin zum Nitrieren nicht geeignet. Man liest nach der Trennung die Anzahl der Kubikzentimeter ab und multipliziert sie mit dem spezifischen Gewicht des Nitroglycerins (1,6). Das so ermittelte Gewicht des entstandenen Nitroglycerins muß wenigstens doppelt so groß als das des angewendeten Glycerins sein.

Handelt es sich um eine exakte Bestimmung, so gießt man das abgekühlte Säuregemisch nicht in einen Meßzylinder, sondern erst in einen trockenen Scheidetrichter. Nach erfolgter Trennung wird das Säuregemisch möglichst vollständig abgelassen, das Nitroglycerin vorsichtig, ohne zu schütteln, umgeschwenkt und dann auch noch die letzten Säurereste entfernt. Hierauf wird erst mit Wasser von 35 bis 40°, dann ein- bis zweimal mit 20proz. Sodalösung und zuletzt nochmals mit Wasser gewaschen. Nun wird das Nitroglycerin in eine Bürette gebracht. Nach Abscheiden des etwa mitgeführten Wassers wird die Anzahl Kubikzentimeter Nitroglycerin abgelesen.

Die Dynamit A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co. führt die Nitrierprobe folgendermaßen aus:

15 g Dynamitglycerin werden in einen Glaszylinder mit 70 ccm einer Mischung von 37% reiner Salpetersäure (D. 1,5) und 63% reiner Schwefelsäure (D. 1,845) bei einer Temperatur, welche nicht höher als 20° steigen soll, nitriert, und die ganze Masse in einen Glaszylinder von etwa 4 cm lichter Weite hineingegeben. Das Nitroglycerin soll dann derart ausgeschieden werden, daß die Trennungslinie scharf ist und keine sog. flockigen Substanzen vorhanden sind.

Die Ausbeute soll bei einem guten Dynamitglycerin ohne Berücksichtigung des in dem Wasser gelösten Nitroglycerins mindestens 207 bis 210% betragen, während theoretisch 246,7% Nitroglycerin gebildet werden.

Die Zerstörung des erhaltenen Nitroglycerins muß vorsichtig vorgenommen werden. Man läßt es am besten in dünnem Strahl auf eine größere Menge Infusorienerde oder trockene Sägespäne fließen, die, im Freien angezündet, langsam ohne Gefahr abbrennen.

Das „Glycerin destilliert gelblich“ entspricht in seiner Qualität dem Dynamitglycerin, enthält jedoch je nach Bedarf mehr oder weniger Wasser.

V. Raffinierte Glycerine.

Je nach dem Grade der Entfärbung unterscheidet man:

Glycerin I raff. und

Glycerin II raff.

Das erste Raffinat soll farblos, das zweite Raffinat deutlich gelb sein. Meist werden hier helle Rohglycerine verlangt, besondere Lieferungsbedingungen sind nicht vorgeschrieben. Die raffinierten Glycerine enthalten verschiedene Verunreinigungen, besonders gelöste Salze, und sind meist nicht völlig geruchlos.

1) Die Zersetzung von Nitroglycerin beginnt bei etwa 50°, bei 70° entwickeln sich nitrose Dämpfe, bei 145° kommt Nitroglycerin ins Kochen, bei 218° tritt Explosion ein. Vgl. Snelling und Storm, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1913, 8, 1 bis 4; Chem. Centralbl. 1913, I, 1100. — 2) Solche treten besonders bei esterhaltigem Glycerin auf. Seifens.-Ztg. 1913, 1062.

VI. Rohglycerine.

Man unterscheidet im Handel folgende Rohglycerinsorten:

a) Saponifikationsglycerine (Saponifikate)[1].

Sie entstammen den auf S. 3ff. beschriebenen vier Fettspaltungsverfahren. Ein normales gutes Saponifikat soll bei einer Dichte von 1,24 (15° C) = 28°Bé einen Aschengehalt von höchstens 0,5% haben, nicht mehr als 1% nicht flüchtige Bestandteile[2]) enthalten und annähernd neutral sein. Ein größerer Eisengehalt, der sich bei der Destillation störend bemerkbar macht, soll nicht vorhanden sein[3]). Farbe hellgelb bis dunkelrotbraun.

Der Geschmack soll rein süß, der Geruch nicht unangenehm sein. Der Glyceringehalt schwankt zwischen 87 und 90% (normal 88½%)[4]).

Mit Bleiessig soll nur ein unbedeutender Niederschlag entstehen.

b) Destillationsglycerine.

Sie werden als Nebenprodukt der sauren Verseifung der Fette gewonnen, sind in der Regel dunkler als Saponifikationsglycerine gefärbt und meist zur Raffination mit Knochenkohle ungeeignet. Sie besitzen einen scharfen, zusammenziehenden Geschmack, Dichte 1,24 bis 1,25 (15°), Aschengehalt je nach Herkunft von 0,75 bis 3%. Gehalt an Reinglycerin 80 bis 85%. Mit Bleiessig geben sie einen voluminösen Niederschlag. Destillationsglycerine dürften wohl nur noch in einigen holländischen Stearinfabriken hergestellt werden.

c) Laugenglycerine.

Laugenglycerine werden durch Aufarbeitung von Seifenunterlaugen gewonnen. Sie sind je nach Herkunft sehr verschieden in ihrer Qualität. Dichte etwa 1,3 = 34° Bé (15°), Aschegehalt 7 bis 10%, Gehalt an organischer Substanz von höchstens 3%, etwa 80% Reinglycerin. Der Geruch soll nicht unangenehm, der Geschmack rein süßsalzig sein. Die Asche enthält hauptsächlich Kochsalz, vielfach jedoch auch andere Natriumsalze. Die organische Substanz besteht oft aus salzwasserlöslichen Seifen, Eiweiß- und Leimzersetzungsprodukten, die sich bei sachgemäßer Behandlung der Seifenunterlaugen vor Fertigstellung der Laugenglycerine ohne Schwierigkeit entfernen lassen. Die Laugenglycerine verschwinden mehr und mehr aus dem Welthandel und machen den weit wertvolleren Saponifikaten Platz.

d) Zuckerglycerine oder Gärungsglycerin[5]).

Zuckerglycerin entsteht durch Vergärung von Zucker mit Hefe bei alkalischer Reaktion. Das während des Krieges in Deutschland unter dem Namen Protol- (Rohprotol), in Österreich als Fermentol-Rohglycerin hergestellte Rohprodukt hatte eine Dichte von 1,362 bis 1,423, einen Sulfataschegehalt von 18,4 bis 35,9%, einen Glyceringehalt von 52,6 bis 61,8% (Oxydationswert) bzw. von 46 bis 55,5% (Jodidwert).

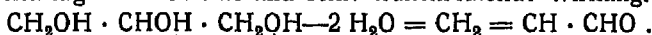
---

1) Vgl. Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 197. — Englische Normalien s. Seifens.-Ztg. 1912, 1339. — 2) Vgl. O. Heller, Seifenindustriekalender 1912, 160. — 3) O. Heller, Seifenfabrikant 1911, **31**, 395. — 4) Über die Ausführung der Bestimmungen des Glyceringehaltes vgl. S. 147 bis 160. — 5) Vgl. Abschnitt über „Gärungsglycerin", S. 96.

VI. Die Analyse des Glycerins.

A. Qualitativer Nachweis von Glycerin.

Allgemein bekannt ist der Nachweis von Glycerin durch Erhitzen der glycerinhaltigen Flüssigkeit mit überschüssigem saurem Kaliumsulfat, wobei infolge von Wasserentziehung Acrolein entsteht, ausgezeichnet durch seinen charakteristischen durchdringenden Geruch und seine tränenreizende Wirkung.

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH - 2\,H_2O = CH_2 = CH \cdot CHO\,.$$

Außerdem kann jedoch so gebildetes Acrolein durch eine Farbreaktion, und zwar durch die Rotfärbung von Rosanilindisulfit in der Kälte und durch Umwandlung dieser Rotfärbung in Blau beim Erhitzen erkannt werden[1]). Oechsner de Coninck[2]) identifiziert das Acrolein durch das acrylsaure Silbersalz. Ferner wird empfohlen, die mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte, durch Kochen von flüchtigen Oxydationsprodukten befreite Flüssigkeit entweder mit dem bereits genannten Rosanilindisulfit auf Glycerinaldehyd[3]) oder mit Codein auf Dioxyaceton zu prüfen[4]). Positiver Ausfall der Reaktion zeigt Glycerin an.

Nach Mandel und Neuberg[5]) oxydiert man 1 bis 2 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, bei sehr dünnen Lösungen mehr, mit schwach alkalischer, 7- bis 8proz. Natriumhypochloritlösung unter Kochen. Dann erst wird eine kleine Messerspitze Orcin und ein der Flüssigkeit gleiches Volumen Salzsäure zugegeben und einige Sekunden gekocht. Eine violette oder grünblaue Färbung, die sich mit Amylalkohol ausschütteln läßt, zeigt Glycerin an. Die Amylalkohollösung gibt einen charakteristischen Streifen im Spektrokosp.

Eine mit Glycerin befeuchtete Boraxperle gibt eine grüne Flammenfärbung.

Ein sehr empfindlicher Nachweis von Glycerin liefert die Reichelsche Reaktion: Man gibt in ein Reagensglas 2 Tropfen Glycerin, 2 Tropfen flüssiges Phenol, ebensoviel Schwefelsäure konz., erhitzt auf etwa 120°, wobei das Ganze zu einer braunen Harzmasse zusammenschmilzt, welche mit Ammoniak eine schöne lösliche Karmoisinfarbe ergibt. Bei zu starkem Erhitzen erfolgt Verkohlung und statt der gewünschten roten Farbstoffreaktion erhält man eine schmutzigbraune Lösung.

B. Quantitative Bestimmung des Glycerins.

Analyse von reinem Glycerin.

Der Glyceringehalt einer wässerigen reinen Glycerinlösung läßt sich am einfachsten und schnellsten durch Ermittlung ihrer Dichte (des spez. Gewichtes) oder des Brechungsindex bestimmen. Aus dem so ermittelten Wert kann man an der Hand der nachfolgenden Tabellen[6]) den Glyceringehalt feststellen.

Für die roheste und rascheste Ermittlung der Dichte bedient man sich einer geeichten Spindel (Äräometer). Handelt es sich jedoch um genaue Bestimmungen, so empfiehlt sich die Anwendung einer Mohr-Westphalschen Wage, die eine Genauigkeit bis zur vierten Dezimale gestattet. Für kleine Mengen bedient man sich eines Pyknometers.

1) François und E. Beissmann, Ann. des falsifications **8**, 3 bis 16, u. J. Pharm. et Chim. **11**, 49 bis 68; Chem. Centralbl. 1915, II, 759 u. 1916, II, 772. — 2) Oechsner de Coninck, Chem. Centralbl. 1912, II, 1989. — 3) E. de Stoecklin, Compt. rend. (Paris) **150**, 43 bis 45; Chem. Centralbl. 1910, I, 766. — 4) Denigés, Compt. rend. (Paris) **148**, 172; Chem. Centralbl. 1909, I, 946. — 5) Mandel und Neuberg, Biochem. Ztschr. 1915, **71**, 214. — 6) Als besonders zuverlässig wird die Tabelle von Gerlach bei 15° C empfohlen; die von Bosart mitgeteilten Zahlen sind bis auf die vierte Stelle hinter dem Komma experimentell bestimmt, also ebenfalls zuverlässig.

Das am meisten verwendete Pyknometer ist das Sprengelsche Rohr. Es gestattet rasch und mit großer Genauigkeit selbst noch in der fünften Dezimale die Ermittlung des spezifischen Gewichtes[1].

Bei allen Dichtebestimmungen ist darauf zu achten, daß das Glycerin frei von Luftbläschen ist. Durch längeres Stehenlassen, evtl. in warmem Wasser, lassen sich die Luftbläschen entfernen. Auch die Temperatur des Glycerins bei der

Tabelle 19. Spezifische Gewichte der Glycerinlösungen.

Gewichtsprozente Glycerin	Lenz	Bosart[2]	Gerlach		Nicol
	Spez. Gew. bei 12-14° C, Wass. v. 12° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser v. 20° C = 1	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser v. 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser v. 20° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser v. 20° C = 1
100	1,2691	1,26362	1,2653	1,2620	1,26348
99	1,2664	1,26105	1,2628	1,2594	1,26091
98	1,2637	1,25845	1,2602	1,2568	1,25882
97	1,2610	1,25585	1,2577	1,2542	1,25572
96	1,2584	1,25330	1,2552	1,2516	1,25312
95	1,2557	1,25075	1,2526	1,2490	1,25052
94	1,2531	1,24810	1,2501	1,2464	1,24790
93	1,2504	1,24545	1,2476	1,2438	1,24526
92	1,2478	1,24280	1,2451	1,2412	1,24259
91	1,2451	1,24020	1,2425	1,2386	1,23990
90	1,2425	1,23755	1,2400	1,2360	1,23720
89	1,2398	1,23490	1,2373	1,2333	1,23449
88	1,2372	1,23220	1,2346	1,2306	1,23178
87	1,2345	1,22955	1,2319	1,2279	1,22907
86	1,2318	1,22690	1,2292	1,2259	1,22636
85	1,2292	1,22420	1,2265	1,2225	1,22365
84	1,2265	1,22155	1,2238	1,2198	1,22094
83	1,2238	1,21890	1,2211	1,2171	1,21823
82	1,2212	1,21620	1,2184	1,2144	1,21552
81	1,2185	1,21355	1,2157	1,2117	1,21281
80	1,2159	1,21090	1,2130	1,2090	1,21010
79	1,2122	1,20815	1,2102	1,2063	1,20739
78	1,2106	1,20540	1,2074	1,2036	1,20468
77	1,2079	1,20270	1,2046	1,2009	1,20197
76	1,2042	1,19995	1,2018	1,1982	1,19925
75	1,2016	1,19720	1,1990	1,1955	1,19653
74	1,1999	1,19450	1,1962	1,1928	1,19381
73	1,1973	1,19175	1,1934	1,1901	1,19109
72	1,1945	1,18900	1,1906	1,1874	1,18837
71	1,1918	1,18630	1,1878	1,1847	1,18565
70	1,1889	1,18355	1,1850	1,1820	1,18293
69	1,1858	1,18080	—	—	1,18020
68	1,1826	1,17805	—	—	1,17747
67	1,1795	1,17530	—	—	1,17474
66	1,1764	1,17255	—	—	1,17201
65	1,1733	1,16980	1,1711	1,1685	1,16928
64	1,1702	1,16705	—	—	1,16554
63	1,1671	1,16430	—	—	1,16380
62	1,1640	1,16155	—	—	1,16107
61	1,1610	1,15875	—	—	1,15884
60	1,1582	1,15605	1,1570	1,1550	1,15561
59	1,1556	1,15325	—	—	1,15288

1) L. W. Bosart jr., Ein verbessertes Pyknometer für Glycerin. J. Ind. Engin. Chem. **3**, 508; Chem. Centralbl. 1911, II, 1401. — 2) L. W. Bosart u. A. O. Snoddy, J. Ind. Engin. Chem. 1927, **19**, 506.

Tabelle 19. Spezifische Gewichte der Glycerinlösungen (Fortsetzung).

Gewichtsprozente Glycerin	Lenz Spez. Gew. bei 12-14° C, Wass. v. 12° C = 1	Bosart Spez. Gew. bei 20° C, Wasser v. 20° C = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 15° C, Wasser v. 15° C = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 20° C Wasser v. 20° C = 1	Nicol Spez. Gew. bei 20° C, Wasser v. 20° C = 1
58	1,1530	1,15050	—	—	1,15015
57	1,1505	1,14775	—	—	1,14742
56	1,1480	1,14500	—	—	1,14469
55	1,1455	1,14220	1,1430	1,1415	1,14195
54	1,1430	1,13945	—	—	1,13923
53	1,1403	1,13670	—	—	1,13650
52	1,1375	1,13395	—	—	1,13377
51	1,1348	1,13120	—	—	1,13104
50	1,1320	1,12845	1,1290	1,1280	1,12831
45	1,1183	1,11490	1,1155	1,1145	1,11469
40	1,1045	1,10135	1,1020	1,1010	1,10118
35	1,0907	1,08805	1,0885	1,0875	1,08786
30	1,0771	1,07470	1,0750	1,0740	1,07469
25	1,0635	1,06175	1,0620	1,0610	1,06166
20	1,0498	1,04880	1,0490	1,0480	1,04884
15	1,0374	1,03635	—	—	1,03622
10	1,0245	1,02395	1,0245	1,0235	1,02391
5	1,0123	1,01195	—	—	1,01184
0	1,0000	1,00000	1,0000	1,0000	1,00000

Tabelle 20. Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent wässeriger Glycerinlösungen nach Gerlach und Skalweit.

% Glycerin	$d\frac{15°}{15°}$	$n\frac{15°}{D}$	% Glycerin	$d\frac{15°}{15°}$	$n\frac{15°}{D}$	% Glycerin	$d\frac{15°}{15°}$	$n\frac{15°}{D}$	% Glycerin	$d\frac{15°}{15°}$	$n\frac{15°}{D}$
100	1,2653	1,4742	75	1,1990	1,4369	50	1,1290	1,3996	25	1,0620	1,3647
99	1,2628	1,4728	74	1,1962	1,4354	49	1,1263	1,3981	24	1,0594	1,3633
98	1,2602	1,4712	73	1,1934	1,4339	48	1,1236	1,3966	23	1,0568	1,3620
97	1,2577	1,4698	72	1,1906	1,4324	47	1,1209	1,3952	22	1,0542	1,3607
96	1,2552	1,4684	71	1,1878	1,4309	46	1,1182	1,3938	21	1,0516	1,3594
95	1,2526	1,4670	70	1,1850	1,4295	45	1,1155	1,3924	20	1,0490	1,3581
94	1,2501	1,4655	69	1,1822	1,4280	44	1,1128	1,3910	19	1,0466	1,3568
93	1,2476	1,4640	68	1,1794	1,4265	43	1,1101	1,3896	18	1,0441	1,3555
92	1,2457	1,4625	67	1,1766	1,4250	42	1,1074	1,3882	17	1,0417	1,3542
91	1,2425	1,4610	66	1,1738	1,4235	41	1,1047	1,3868	16	1,0392	1,3529
90	1,2400	1,4595	65	1,1710	1,4220	40	1,1020	1,3854	15	1,0368	1,3516
89	1,2373	1,4580	64	1,1682	1,4205	39	1,0993	1,3840	14	1,0343	1,3503
88	1,2346	1,4565	63	1,1654	1,4190	38	1,0966	1,3827	13	1,0319	1,3490
87	1,2319	1,4550	62	1,1626	1,4175	37	1,0939	1,3813	12	1,0294	1,3477
86	1,2292	1,4535	61	1,1598	1,4160	36	1,0912	1,3799	11	1,0270	1,3464
85	1,2265	1,4520	60	1,1570	1,4144	35	1,0885	1,3785	10	1,0245	1,3452
84	1,2238	1,4505	59	1,1542	1,4129	34	1,0858	1,3771	9	1,0221	1,3439
83	1,2211	1,4490	58	1,1514	1,4114	33	1,0831	1,3757	8	1,0196	1,3426
82	1,2184	1,4475	57	1,1486	1,4099	32	1,0804	1,3743	7	1,0172	1,3414
81	1,2157	1,4460	56	1,1453	1,4084	31	1,0777	1,3729	6	1,0147	1,3402
80	1,2130	1,4444	55	1,1430	1,4069	30	1,0750	1,3715	5	1,0123	1,3390
79	1,2102	1,4429	54	1,1402	1,4054	29	1,0724	1,3701	4	1,0098	1,3378
78	1,2074	1,4414	53	1,1374	1,4039	28	1,0698	1,3687	3	1,0074	1,3366
77	1,2046	1,4399	52	1,1346	1,4024	27	1,0672	1,3674	2	1,0049	1,3354
76	1,2018	1,4384	51	1,1318	1,4010	26	1,0646	1,3660	1	1,0024	1,3342

Ablesung der Dichte ist zu beachten und erforderlichenfalls auszugleichen. Die Korrektur für 1° C beträgt ± 0,00058[1]).

Für ganz kleine Mengen einer Glycerinlösung bedient man sich zur Ermittlung des Glyceringehaltes der Feststellung des Brechungsindex mittels Refraktometers.

Aus dem ermittelten Wert ist in der vorhergehenden Tabelle nach Gerlach und Skalweit der Prozentgehalt abzulesen (Temperatur beachten!). Bei reiner Glycerinlösung beträgt der Beobachtungsfehler höchstens ± 0,5% [2]).

Korrekturen der Brechungsexponenten[3]).

$d\,{}^{15}_{15}$	Für je 1° Temperaturzunahme
1,00000	0,00008
1,11463	0,00021
1,16270	0,00022
1,19296	0,00023
1,24049	0,00025
1,25350	0,00032

Ferner schlagen Grün und Wirth[4]) die Bestimmung des Glycerins bzw. des Wassergehaltes konzentrierter Glycerine aus dem Siedepunkte vor. Die Ausführung der Bestimmung dürfte für genaue Schiedsanalysen besonders empfehlenswert sein.

Zur Beurteilung der Reinheit von chemisch reinem Glycerin schlägt Kellner[5]) die Prüfung der Viscosität im Englerviscosimeter vor. Er findet, daß das von ihm hergestellte reinste Glycerin auch die niedrigste Viscosität zeigt. Glycerindestillate aus guten und wenig ranzigen Fetten ergeben nach Kellner die kleinste, solche aus ranzigen Fetten, Seifenunterlaugen und Gärungsglycerin die größte Viscosität.

Tabelle 21 zeigt die Viscositätsunterschiede der chemisch reinen Glycerine in handelsüblicher Stärke. Dieselben sind auffallend groß und daher auch zu Bestimmungen des Prozentgehaltes von Glycerindestillaten wohl verwendbar, zumal sich eine Viscositätsmessung nach Kellner rasch und auch von einer weniger geschulten Hilfskraft glatt ausführen läßt.

Analyse von Rohglycerin.

Für die Ausführung von quantitativen Glycerinbestimmungen auch in unreinen Glycerinen (Rohglycerinen) sind eine ganze Reihe guter Methoden ausgearbeitet, die nachfolgend beschrieben werden. Die Auswahl der geeignetsten bzw. genauesten Bestimmungsmethode und ihre einwandfreie Ausführung sind mehr oder weniger Übungssache. Kostenpunkt, Schnelligkeit der Ausführung und möglichste Unabhängigkeit von individuellen Fehlern dürften für die Auswahl der Methode maßgebend sein.

1) Nach M. A. Komly und C. F. Backus (J. Ind. Engin. Chem. 1910, 11) beträgt der mittlere Ausdehnungskoeffizient von Glycerin zwischen 20 und 30° 0,000615. Nach W. Thörner (Chem. Centralbl. 1908, I, 2002) dehnt sich Glycerin von 0 bis 100° um 5% aus. Über die Dichte von wässerigen Glycerinlösungen vgl. W. Herz und Alexander Wegner, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, Nr. 5. — 2) Über das spezifische Brechungsvermögen von Glycerinlösungen vgl. auch F. H. Getmann und F. B. Wilson, Amer. Chem. J. 1909, 40, 468. — 3) Nach Ad. Grün, Fettindustrie, in Lunge-Berl III, 1923, 692. — 4) Grün und Wirth, vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 1919, 4, 19; auch Mayer-Bergström, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1924, 417. — 5) Jos. Kellner, Über Viscosität von Destillatglycerin, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 677.

Tabelle 21. Spezifische Gewichte und Viscositätsgrade wässeriger Glycerinlösungen.

Prozente Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C nach Gerlach	Viscosität bei 24° C in Engler-Graden
100	1,2653	105,00
99	1,2628	77,00
98	1,2602	64,75
97	1,2577	53,75
96	1,2552	45,00
95	1,2526	38,00
94	1,2501	32,35
93	1,2476	27,65
92	1,2451	23,50
91	1,2425	20,00
90	1,2400	17,00
89	1,2373	14,70
88	1,2346	12,85
87	1,2319	11,30
86	1,2292	10,00
85	1,2265	8,90
84	1,2238	7,90
83	1,2211	7,20
82	1,2184	6,50
81	1,2157	5,90
80	1,2130	5,40
79	1,2102	5,00
78	1,2074	4,62
77	1,2046	4,28
76	1,2018	3,95
75	1,1990	3,65
74	1,1962	3,40
73	1,1934	3,15
72	1,1906	2,95
71	1,1878	2,75
70	1,1850	2,61

a) Verfahren von Schukoff und Schestakoff[1]).

Das Verfahren der direkten Glycerinbestimmung durch Acetonextraktion von Schukoff und Schestakoff liefert, wie Landsberger[2]) gezeigt hat, auch bei mit organischen Substanzen stark verunreinigten Glycerinen gute Ergebnisse.

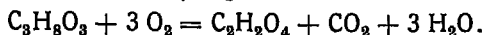
Die Arbeitsweise ist folgende: Angewandt wird eine etwa $^3/_4$ bis 1 g reines Glycerin enthaltende Menge Rohglycerin. Ist die zu analysierende Lösung alkalisch, so wird sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, von einem etwaigen Niederschlag abfiltriert und mit Pottasche bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Saure Flüssigkeiten werden vorher mit Pottasche schwach alkalisch gemacht. Die Lösung wird, falls sie nicht wenigstens 40% Glycerin enthält, bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft. Die eingeengte Flüssigkeit wird mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat vermischt, in die Papierhülse des Soxhletapparates gebracht und mit Aceton 4 Stunden[3]) extrahiert. Der Apparat sowie die Kölbchen müssen

1) Schukoff und Schestakoff, Ztschr. f. angew. Chem. 18, 294. — 2) Landsberger, Chem. Rev. 1905, 150. F. W. Dafert und K. Kornauth (Chem. Rev. 1913, 305) erklären das Verfahren allerdings für umständlicher und ungenauer als das Acetin- und Bichromatverfahren (s. S. 149). — 3) Die Dynamitfabrik Schlebusch empfiehlt 5 bis 6 Stunden zu extrahieren und das extrahierte Glycerin bei 90 bis 95° zu trocknen, da bei 75 bis 80° Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist. Ztschr. f. angew. Chem. 18, 1656.

Glasschliffe haben, da Gummi und Kork von Aceton stark angegriffen werden. Das Aceton ist vorher mit geglühter Pottasche gut zu trocknen und zu destillieren. Sollte nach dem Abdestillieren des Acetons das Glycerin auf der Oberfläche Tröpfchen zeigen, so sind sie leicht durch Abspülen mit Petroläther zu entfernen. Das Glycerin wird nach beendigter Extraktion in dem Extraktionskölbchen in einem Luftbade (bei 75 bis 80°) bis zum annähernd konstanten Gewicht, das etwa in 4 Stunden erreicht ist, getrocknet.

b) Verfahren von Benedikt und Zsigmondy[1]).

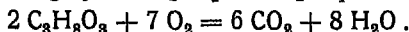
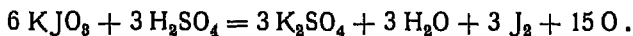
Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Glycerin mit Permanganat zu Oxalsäure und Kohlendioxyd gemäß der Formel

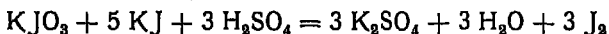
$$C_3H_8O_3 + 3\,O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Zu einer gewogenen Menge verdünnter, stark alkalischer Glycerinlösung gibt man bei gewöhnlicher Temperatur langsam soviel Permanganatlösung, daß die Flüssigkeit grün, dann braun, schließlich schwarz wird. Nunmehr wird aufgekocht, wobei die Lösung sich rosa färbt und das Manganperoxyd sich zusammenballt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen gibt man soviel Wasserstoffsuperoxyd unter Vermeidung eines Überschusses zu, bis die rosa Färbung verschwindet. Man filtriert, macht essigsauer und kocht das Filtrat nach Zusatz von überschüssigem Calciumacetat. In dem Niederschlag bestimmt man den Oxalsäuregehalt durch Titration mit Permanganat in saurer Lösung und berechnet nach obenstehender Gleichung den Glyceringehalt der ursprünglichen Flüssigkeit.

Das Verfahren wird in der Technik wenig angewandt[2]).

c) Strebinger und Streit[3])

bestimmen Glycerin durch Oxydation mit Jodsäure und konzentrierter Schwefelsäure nach:

$$6\,KJO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2 + 15\,O\,.$$
$$2\,C_3H_8O_3 + 7\,O_2 = 6\,CO_2 + 8\,H_2O\,.$$

Der Überschuß an Kaliumjodat wird nicht verändert und kann durch Reduktion mit Jodkalium in schwefelsaurer Lösung zu Jod nach

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

und Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden.

Ausführung: Zu einer 0,025 bis 0,05 g Reinglycerin entsprechenden Menge Analysenmaterial wird die 8- bis 9fache genau gewogene Menge von Kaliumjodat und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure allmählich zugesetzt und auf dem Sandbade erhitzt. Bei 170° beginnt freies Jod zu entweichen, das durch weiteres Erhitzen völlig vertrieben wird. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und vertreibt das Jod, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist; alsdann füllt man auf 250 ccm auf und titriert 50 ccm nach Zusatz von 1 bis 2 g Kaliumjodid mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfat.

E = Einwage des Analysenmaterials,
a = Einwage an KJO_3,
b = Überschuß an KJO_3,

$$\text{Gehalt an Glycerin in Prozenten} = \frac{92{,}1 \cdot (a - b) \cdot 100.}{E \cdot 599 \cdot 26.}$$

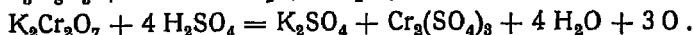
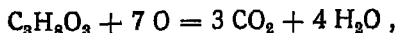
d) Bichromatverfahren von Legler und Hehner[4]) [O.-W.-Bestimmung[5])].

Im Gegensatz zu den eben genannten Oxydationsmethoden ist die Glycerinbestimmung mittels Bichromat in schwefelsaurer Lösung durch Oxydation zu

1) Vgl. Feld und Vorstmann, Die Fabrikation von Glycerin, 2. Aufl. S. 86. — 2) Vgl. auch das Verfahren von Effront, Seifens.-Ztg. 1912, 1066. — 3) Strebinger und Streit, Ztschr. f. analyt. Chem. 1924, 136. — 4) Legler und Hehner, vgl. J. Soc. Chem. Ind. 1889, 8, 4. — 5) O.-W.-Bestimmung = Oxydationswertbestimmung.

Kohlendioxyd eine der verbreitetsten Methoden. Sie ist von einer großen Anzahl von Fachleuten[1]) bearbeitet und vervollkommnet worden. Die Oxydation erfolgt nach nachstehenden Gleichungen:

$$C_3H_8O_3 + 7\,O = 3\,CO_2 + 4\,H_2O\,,$$

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O\,.$$

d. h. 7 Mol. Kaliumbichromat (7 · 295) liefern den zur Oxydation von 3 Mol. Glycerin (3 · 92,1) nötigen Sauerstoff, oder 1 g Glycerin erfordert 7,4564 g $K_2Cr_2O_7$.

Für die Analyse sind erforderlich:

1. Bleiessig (Liquor Plumbi subacetici des D.A.B. VI),
2. Verdünnte Essigsäure (spez. Gewicht 1,041, D.A.B. VI),
3. Saures, chromsaures Kalium, analysenrein,
4. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon., analysenrein,
5. Destilliertes Wasser, chem. rein,
6. Konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,840),
7. Verdünnte Schwefelsäure (100 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 100 ccm dest. Wasser),
8. Rotes Blutlaugensalz, analysenrein,

An wässerigen Lösungen, die bei 15° herzustellen und zu verwenden sind, sind erforderlich:

a) Kaliumbichromatlösung, im Liter genau 74,564 g Kaliumbichromat und 150 ccm konz. Schwefelsäure enthaltend; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01 g $C_3H_5(OH_3)$.

b) Verdünnte Bichromatlösung, die im Liter 100 ccm der Bichromatlösung a) enthält.

c) Eisenammonsulfatlösung, im Liter 240 g Ferro-ammon-sulfat (Morsches Salz) und 100 ccm konz. Schwefelsäure enthaltend.

d) Lösung von rotem Blutlaugensalz 1 : 1000 in destilliertem Wasser. Sie ist nicht vorrätig zu halten, sondern stets zum Gebrauch anzufertigen.

Die Einstellung der Eisenammonsulfatlösung geschieht wie folgt: 10 ccm derselben werden mit verdünnter Bichromatlösung unter gutem Umrühren versetzt, bis ein Tropfen der entstandenen Mischung mit etwas von der Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Zusammenfließen auf einer Porzellanplatte keine sichtbare Blaufärbung mehr gibt. Gewöhnlich entsprechen 10 ccm der Eisenlösung 40 ccm der verdünnten Kaliumbichromatlösung. Somit entspricht dann 1 ccm der Eisenlösung 0,4 ccm der starken Bichromatlösung a). Diese Einstellung ist vor jeder Analyse von neuem vorzunehmen.

Ausführung der Analyse: Etwa 20 g Unterlauge, die aber, wenn wie folgt verfahren wird, keinesfalls mehr wie 2 g Reinglycerin enthalten dürfen, bzw. 2 g Rohglycerin werden in einem Meßkolben von 200 ccm Inhalt genau eingewogen und mit verdünnter Essigsäure nahezu neutralisiert, wobei eine Ansäuerung der Mischung unbedingt zu vermeiden ist. Hierauf wird mit destilliertem Wasser auf etwa 50 ccm verdünnt und nach und nach unter Umschwenken Bleiessig zugesetzt, bis schließlich nach einigem Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit ein letzter Tropfen des Bleiessigs keinen Niederschlag mehr erzeugt. Man läßt dann etwa eine halbe Stunde ruhig stehen und füllt das Gemisch unter Berücksichtigung der Temperatur von 15° C auf 200 ccm.

Von der gut durchgeschüttelten und abgesetzten Gesamtflüssigkeit wird ein Teil durch ein trocknes Filter abfiltriert. In 20 ccm dieses Filtrats = 2 g Unterlauge werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 ccm Inhalt in nachfolgender Reihenfolge zugesetzt: 1. 30 ccm dest. Wasser, 2. 30 ccm verd. Schwefelsäure, 3. 25 ccm starke Bichromatlösung a). Dieses Gemisch wird 2 Stunden in ein siedendes Wasserbad eingehängt,

---

1) Braun, Chem.-Ztg. 1905, 29, 763; O. Heller, Seifenfabrikant 1910, 30, 32; .. Probeek, J. of Ind. a. Engin. Chem. 3, 253/54; Chem. Centralbl. 1911, II, 50; ortelli u. A. Ceccherelli, Ann. chim. applicata 1, 514/48, 1914; Chem.-Ztg. 37, 505/06, 1573/74; 38, 3/5, 28/31, 46/48; Chem. Centralbl. 1914, I, 496; M. Portelli, hem.-Ztg. 38, 359; Chem. Centralbl. 1914, I, 1376; J. Davidsohn, Seifens.-Ztg. 41, 194; Chem. Centralbl. 1915, I, 66; W. Steinfels, Seifens.-Ztg. 37, 793/95; Chem. Centralbl. 1910, 10, 597; Seifens.-Ztg. 41, 1257; Chem. Centralbl. 1915, I, 66/68; desgl. 42, 21/23; Chem. Centralbl. 1915, II, 982; W. Normann und E. Hugel, Chem. Umschau ‚, 45/47; Chem. Centralbl. 1916, II, 1199; G. L. Voermann, Chem. Weekblad 15,)2/09; Chem. Centralbl. 1918, II, 674.

wobei der Kolben mit einem kleinen Trichter bedeckt wird. Noch besser ist für diesen Zweck ein eingeschliffener Glasrohraufsatz von 30 cm Länge. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird es mit der genau eingestellten Eisenlösung zurücktitriert, bis ein Tropfen des ersteren mit einem Tropfen roter Blutlaugensalzmischung zusammenfließend Bläuung ergibt.

Ausrechnung: Sind z. B. zum Zurücktitrieren der oxydierten Flüssigkeit bzw. der darin im Überschuß vorhandenen starken Bichromatlösung 40 ccm der Eisenlösung verbraucht, so entsprechen diese 40 · 0,4 = 16 ccm Bichromatlösung. Werden diese von dem von vornherein zugesetzten 25 ccm abgezogen, so würden 25 — 16 = 9 ccm starke Bichromatlösung zur Oxydation des vorhanden gewesenen Glycerins zu Kohlensäure und Wasser nötig gewesen sein, die 9 · 0,01 = 0,09 g $C_3H_5(OH)_3$ entsprechen. Diese Menge ist in angenommenen 2 g der verwendeten Unterlauge enthalten, d. h. letztere enthielte also 4,5% Reinglycerin.

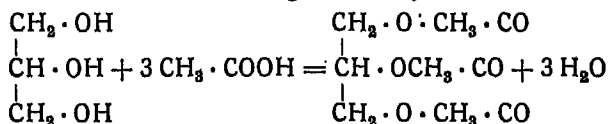
Methode Hehner-Steinfels[1]).

10 g Seifenunterlauge oder etwa 2 g Rohglycerin werden in einem 200-ccm-Meßkolben eben alkalisch gemacht, etwas verdünnt, mit frischbereitetem Silbercarbonat (zweimal dekantierter Niederschlag aus 140 ccm 0,5proz. Silbersulfatlösung + 4,9 ccm $^n/_1$-Sodalösung) versetzt und unter öfterem Umschwenken 10 Minuten stehengelassen. Dann wird mit überschüssiger Bleiglätte 1 Stunde gekocht, heiß filtrierte 10proz. Bleiacetatlösung (gewöhnlich etwa 5 ccm) hinzugefügt, bis gerade kein Niederschlag mehr auftritt. Bei Rohglycerinen mit sehr wenig Chlorgehalt genügen $^1/_5$ der Silbercarbonatmenge und 0,5 ccm Bleiessig. Nachdem die Mischung bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und der Niederschlag nach dem Durchschütteln abgestanden ist, wird ein Teil der überstehenden Flüssigkeit durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat, das mit Bleiessig keine Fällung mehr geben darf, werden 20 ccm in einen 250 ccm fassenden reinen Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure (wie unten) zur Fällung des Bleiüberschusses und mit genau 25 ccm Hehnerscher Lösung (74,564 g analysenreines Kaliumbichromat + 150 ccm konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) versetzt. Endlich spült man die Wandungen des Erlenmeyerkolbens mit 50 ccm Schwefelsäure (31,1 proz.)[2]) nach, stülpt ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben und erwärmt 2 Stunden im siedenden Wasserbade. Die abgekühlte Flüssigkeit wird quantitativ auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Zur Messung des nicht zur Oxydation verbrauchten Bichromats läßt man 50 ccm der im Meßkolben befindlichen Flüssigkeit zu 2 g festem Kaliumjodid und 25 ccm 20proz. Salzsäure fließen, verdünnt mit Wasser auf etwa $^1/_2$ l und titriert mit Thiosulfat unter Verwendung löslicher Stärke das ausgeschiedene Jod zurück.

1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat entspricht 0,00065757 g Glycerin. Ein blinder Versuch kann bei genau hergestellter Bichromatlösung im allgemeinen entbehrt werden.

e) Acetinverfahren von Benedikt und Kantor[3]).

Das Verfahren ist anwendbar, wenn das Glycerin nicht mehr als 50% Wasser enthält; andernfalls ist die Glycerinlösung vor der Analyse vorsichtig, evtl. in Vakuum, einzudampfen. Das Verfahren beruht auf der Überführung des Glycerins in Triazetin durch Kochen mit Essigsäure-Anhydrid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \cdot OH & & CH_2 \cdot O \cdot CH_3 \cdot CO \\ | & & | \\ CH \cdot OH + 3\,CH_3 \cdot COOH & = & CH \cdot OCH_3 \cdot CO + 3\,H_2O \\ | & & | \\ CH_2 \cdot OH & & CH_2 \cdot O \cdot CH_3 \cdot CO \end{array}$$

und Verseifung des gebildeten Triacetins. Die Gegenwart organischer Fremdstoffe beeinträchtigt die Genauigkeit des Verfahrens nicht, sofern dieselben keine esterifizierbaren Hydroxylgruppen enthalten.

1) Hehner-Steinfels, Seifenfabrikant 1905, 25, 1265; 1910, 30, 505; Seifens.-Ztg. 1914, 41, 1257; 1915, 42, 721. — 2) Nach Kellner muß die Schwefelsäure gerade $d = 1,23$ (statt 1,175 bei Steinfels) zeigen, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 751; 1922, 42, 345; 1924, 44, 13. — 3) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1888, 460.

Die amerikanischen, britischen, deutschen und französischen Glycerinanalysen-:ommissionen[1]) sind gelegentlich einer Zusammenkunft ihrer Vertreter in London m Oktober 1910 zu der Überzeugung gekommen, daß die Resultate dieser Methode)ei Rohglycerin der Wahrheit am nächsten kommen. Sie haben sich dahin geeinigt, laß diese Methode stets dann anzuwenden ist, wenn der Glyceringehalt nur nach :iner Methode ermittelt werden soll. Bei Reinglycerinen ergibt die Methode Resul-:ate, die mit denen des Bichromatverfahrens identisch sind. Im allgemeinen iegen die Werte aber etwas zu niedrig.

Erforderliche Reagenzien.

a) Reines Essigsäureanhydrid. Dasselbe muß sorgfältig auf seine Reinheit unter-ucht werden. Ein gutes Muster darf nach der Esterifizierung bei einem blinden Versuch ticht mehr als 0,1 bis 0,2 ccm Normalnatronlauge verbrauchen, d. h. bei der Verseifung 'on 7,5 ccm. Ebenso darf sich das Essigsäureanhydrid nach Zugabe des Natriumacetats)eim Kochen am Rückflußkühler innerhalb einer Stunde nur sehr schwach färben.

b) Reines, geglühtes und entwässertes Natriumacetat. Das käufliche Salz wird in iner Platin-, Quarz- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlung geschmolzen, chnell pulverisiert und in einer Stöpselflasche im Exsiccator aufbewahrt. Es ist absolut ıotwendig, daß das Natriumacetat vollkommen wasserfrei ist.

c) Eine carbonatfreie, ungefähr normale Ätznatronlauge für Neutralisationszwecke.)ieselbe läßt sich am besten durch Auflösen von reinem Natriumhydroxyd in der gleichen Aenge Wasser herstellen; man läßt absitzen und filtriert durch ein Asbest- oder Papier-ilter. Die klare Lösung wird mit kohlensäurefreiem Wasser auf die gewünschte Konzen-ration gebracht.

d) Normal-Ätznatronlauge, carbonatfrei, wird wie oben hergestellt und sorgfältig ingestellt.

e) $^{n}/_{1}$-Säure.

f) Phenolphthaleinlösung.

$^{1}/_{2}$ Tl. Phenolphthalein wird in 100 Tl. Alkohol gelöst und neutralisiert.

Ausführung der Analyse.

In einem enghalsigen Kolben mit rundem Boden von etwa 120 ccm Inhalt, der gründ-ch gereinigt und getrocknet wurde, werden möglichst rasch 1,25 bis 1,5 g des zu unter-ıchenden Glycerins genau eingewogen. Man gibt dann zunächst etwa 3 g des wasser-'eien Natriumacetats, darauf 7,5 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und verbindet den Kolben ıit einem Liebigschen Rückflußkühler. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sollte das innere :ohr des Kühlers nicht über 9 bis 10 mm Durchmesser haben. Die Verbindung des Kol-ens mit dem Kühler geschieht am besten mittels Glasschliffes oder auch durch einen ·ummistopfen. Letzterer muß jedoch vorher mit heißen Essigsäureanhydriddämpfen ereinigt sein. Man erhitzt nun den Kolben 1 Stunde lang zu mäßigem Sieden, wobei man arauf achtet, daß die Salze nicht an den Wandungen des Kolbens eintrocknen. Darauf ßt man den Kolben etwas abkühlen und spült durch das Kühlrohr 50 ccm etwa 80° C armes kohlensäurefreies Wasser in den Kolben, wobei der Kolben mit dem Kühler fest erbunden bleiben muß. Die Kühlung ist notwendig, um jede plötzliche Entwicklung on Dämpfen im Kolben während der Zugabe des Wassers und eine Zertrümmerung des olbens zu vermeiden. Man spart Zeit, wenn man das Wasser zufügt, solange der Inhalt es Kolbens noch flüssig ist, man kann ihn jedoch auch erstarren lassen und ohne Nachteil e Bestimmung am Tage darauf zu Ende führen. Der Inhalt des Kolbens soll solange ıicht über 80° C) erwärmt werden, bis die Auflösung vollendet ist, abgesehen von einigen ıgelöst bleibenden dunklen Flocken, welche aus organischen Verunreinigungen des Roh-ycerins bestehen. Durch drehendes Bewegen des Kolbens wird die Auflösung beschleu-gt. Kolben und Inhalt werden nun abgekühlt, ohne jedoch die Verbindung mit dem Küh-r zu lösen. Nach dem völligen Erkalten wird das Kühlrohr nochmals ausgewaschen, er Kolben abgenommen, der Glasschliff des Kühlers oder der Gummistopfen in den Kolben ›gespült und dann der Inhalt des Kolbens durch ein mit Säure gewaschenes Filter in

1) Vgl. W. Grünewald, Analyse von Rohglycerin, des intern. Komitees zur Fest-tzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung (J.S.M.), Ztschr. f. angew. Chem. 111, 24, 865.

einen Kolben aus Jenaer Glas, der etwa 1 l faßt, filtriert. Man wäscht gründlich mit kaltem dest. kohlensäurefreiem Wasser nach, fügt 2 ccm Phenolphthaleinlösung f) und dann soviel Natronlauge c) oder d) zu, bis die ganze Lösung schwach rötlichgelb gefärbt ist. Diese Neutralisierung muß sehr sorgfältig geschehen; die Lauge soll man an den Innenwandungen des Kolbens unter kräftigem Drehen und gelegentlichem Schütteln oder Drehen in umgekehrter Richtung einfließen lassen, bis die Lösung nahezu neutralisiert ist, was durch das langsamere Verschwinden der beim Einfließen der Lauge an der betreffenden Stelle erzeugten Rotfärbung angezeigt wird. Wenn dieser Punkt erreicht ist, werden die Wände des Kolbens mit kohlensäurefreiem Wasser abgespült und das Alkali von nun an tropfenweise zugesetzt und nach jedem Tropfen gut durchgeschüttelt, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Jetzt läßt man aus einer Bürette 50 ccm oder einen Überschuß von Normalnatronlauge d) hereinlaufen und notiert genau die zugesetzte Menge. Man hält den Inhalt 15 Minuten im schwachen Sieden, während man den Kolben mit einem Glasrohr als Kühler versieht. Nun kühlt man so schnell wie möglich ab und titriert den Überschuß an Normallauge mit Normalsäure e), bis die rötlichgelbliche Färbung oder die gewählte Endfarbe wieder erhalten wird. Eine weitere Zugabe von Indicator zu diesem Zeitpunkt würde ein Zurückkehren der Rosafarbe verursachen. Aus diesem Grunde sieht man von einer weiteren Indicatorzugabe ab.

Aus der verbrauchten Menge $^{n}/_{1}$-NaOH berechnet man den Glyceringehalt unter Berücksichtigung der Korrektur für den weiter unten beschriebenen blinden Versuch.

1 ccm $^{n}/_{1}$-NaOH = 0,03069 g Glycerin.

Der Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen beträgt ungefähr 0,00033 für 1 ccm und 1° C.

Eine Korrektur wird erforderlichenfalls vorgenommen.

Blinder Versuch.

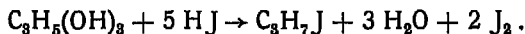
Da das Acetanhydrid und das Natriumacetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Acetanhydrid und Natriumacetat angewendet werden wie bei der Analyse. Nachdem die Essigsäure neutralisiert ist, braucht man indessen nicht mehr als 5 ccm des Normalkali d) zuzusetzen, da dies dem Überschuß von Alkali entspricht, der meistens nach der Verseifung des Triacetins bei der Glycerinbestimmung übrigbleibt.

f) Isopropyljodidverfahren[1]).

[I.-W.-Bestimmung[2]).]

Dieses Verfahren ist zeitraubend und kostspielig und wird in der Industrie außer in österreichischen Fabriken kaum benutzt. Für wissenschaftliche Untersuchungen wird es vielfach herangezogen.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin bildet sich nach der Gleichung

$$C_3H_5(OH)_3 + 5\,HJ \rightarrow C_3H_7J + 3\,H_2O + 2\,J_2\,.$$

Isopropyljodid, das mit Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber und Propylen reagiert

$$C_3H_7J + AgNO_3 \rightarrow AgJ + C_3H_6 + HNO_3\,.$$

a) Versuchsausführung nach Zeisel-Fanto:

20 g Fett werden mit alkoholischer Lauge verseift; nach dem Verdampfen des Alkohols säuert man mit Essigsäure (nicht Salz- oder Schwefelsäure) an und scheidet die Fettsäure in bekannter Weise ab. Einen Teil der so erhaltenen Glycerinlösung (nicht mehr als 5 ccm, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wägt oder mißt man in das Kochkölbchen *A* des Apparates [Fig. 47[3])] und fügt ein Stückchen Bimsstein sowie 15 ccm wässerige Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,9 = etwa 68%) hinzu. Von Unterlaugen werden 20 ccm mit Wasser verdünnt (1 : 3), mit der ihrem Chlorgehalt entsprechenden Menge

1) Vgl. Zeisel und Fanto, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen, Österr. 5, 729; Ztschr. f. angew. Chem. 16, 413; Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 549 u. 579; vgl. Stritar, Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 579; Verbeeck, Chem. Umschau 23, 163 u. 26, 264. — 2) Isopropyljodidwert-Bestimmung (kurz I.-W.-Bestimmung). — 3) Lieferant: Paul Haak, Wien, Garelligasse.

Silbersulfat versetzt, erwärmt und geschüttelt; mit heißer Baryumacetatlösung wird die Schwefelsäure gefällt; Filtrat und Waschwasser werden nach dem Einengen auf 100 ccm gebracht und davon 5 ccm (entsprechend 1 ccm Unterlauge) eingewogen. Bei Untersuchung wasserfreier Substanzen (bei diesen ist die Einwage so zu bemessen, daß nicht mehr als 0,4 g *AgJ* entsteht) genügt eine 57proz. Säure von der Dichte 1,7. Nun setzt man das Kölbchen sofort an den Apparat, beginnt gleichzeitig mit dem Einleiten von Kohlensäure durch das Ansatzrohr a (3 Blasen in 1 Sek.) und destilliert bei mäßigem Sieden unter Benutzung eines Glycerinbades. Das Destillat passiert im Aufsatz *B*, der etwa 5 ccm einer Aufschlämmung von 0,5 g rotem Phosphor (dieser ist vorher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Wasser von Verunreinigungen zu befreien) in Wasser enthält, die zur Entfernung von Jod und Jodwasserstoffdämpfen aus dem Destillat dient. Das so gereinigte Isopropyljodid gelangt in einen mit 45 ccm alkoholischer Silbernitratlösung (40 g geschmolzenes Silbernitrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol auf 1 l gebracht und nach 24 Stunden evtl. auch vor dem Gebrauch, filtriert) beschickten Erlenmeyerkolben *C*, in dem die Umsetzung unter Bildung von *AgJ* erfolgt. Zur Sicherheit ist noch ein kleines, mit 5 ccm Silberlösung beschicktes Kölbchen *D* vorgelegt.

Die Dauer der Destillation beträgt 2 bis 4 Stunden; der Endpunkt wird durch Auswechseln der Auffangeflüssigkeit kontrolliert. Zur Bestimmung des gebildeten Jodsilbers bringt man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 450 ccm, gibt 10 bis 15 Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu und verfährt dann in bekannter Weise. Das gefundene Jodsilber, multipliziert mit 0,3922, ergibt die vorhandene Glycerinmenge.

Fig. 47. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Zeisel u. Fanto.

Merkliche Mengen von Schwefelverbindungen, Alkohole, Äther und Ester, soweit sie durch wässerige Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern, stören die Bestimmung und müssen tunlichst vorher durch Destillation oder Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden. Sulfate werden durch Behandeln mit Baryumacetat unschädlich gemacht. Bei Protolschlämpen, die neben Glycerin auch Trimethylenglykol enthalten, ist die Methode nicht anwendbar, da 1% Trimethylenglykol 2,42% Glycerin vortäuscht[1]).

b) Die Modifikation nach Willstätter und Madinaveitia[2]) vermeidet lie Nachteile der Zeisel-Fantoschen Methode (Benutzung von großen Mengen ubstanz und Jodwasserstoffsäure, Verwendung von alkalischer Lauge und damit lurch Alkohol bedingte Fehlerquelle).

Die Probe (etwa 0,2 g) wird im Zersetzungskolben des Zeisel-Fantoschen Appaates abgewogen und mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,8) versetzt. Man erwärmt dann unächst auf 100 bis 115° (Badtemperatur), bis die Reaktion eintritt, die sich durch starke odausscheidung und Fällung der vorgelegten Silberlösung zu erkennen gibt. Man hält le Temperatur noch solange konstant (20 bis 40 Minuten), bis die Silberlösung sich wieder eklärt hat und die Zersetzung so gut wie beendigt ist. Dann wird die Badtemperatur uf 130 bis 140° gesteigert und das Erhitzen noch mindestens 1 Stunde lang fortgesetzt.

c) In dem sog. „Halbmikrojodidverfahren" wird nun von R. Neumann[3]) ie Ausführung obigen Verfahrens mit nur $^1/_{10}$ der von Zeisel und Fanto empfohnen Mengenverhältnisse in einem eigens zu diesem Zwecke in verkleinertem Maßab angefertigten Stritarschen Jodidapparat empfohlen, wodurch ohne Beeinächtigung der Genauigkeit und Zuverlässigkeit die Kosten wesentlich vermindert erden.

1) C. A. Rojahn, Ber. 1919, 52, 1454. — 2) Willstätter und Madinaveitia, er. d. chem. Ges. 1912, 45, 2825. — 3) R. Neumann, Ztschr. f. angew. Chem. 30, 234/38.

Probedestillation und Destillationsmethode [D.-W.-Bestimmung[1]].

In manchen Fabriken wird der Glyceringehalt der Rohglycerine durch Probedestillation bestimmt. Wenngleich auch die nach dieser Methode gewonnenen Resultate nicht den exakten Glyceringehalt angeben (bei minderwertigen Glycerinen ist die Abweichung oft sehr beträchtlich), so gibt die Detillation bei richtiger Leitung gute Anhaltspunkte über die im Betriebe zu erwartenden Ausbeuten und läßt auch häufig Schlüsse über die Qualität der im Großbetrieb zu erwartenden Destillate zu.

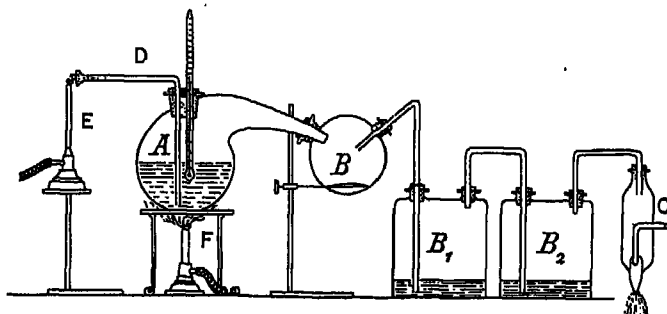



Fig. 48. Apparat zur Probedestillation von Rohglycerin nach Jaffé.

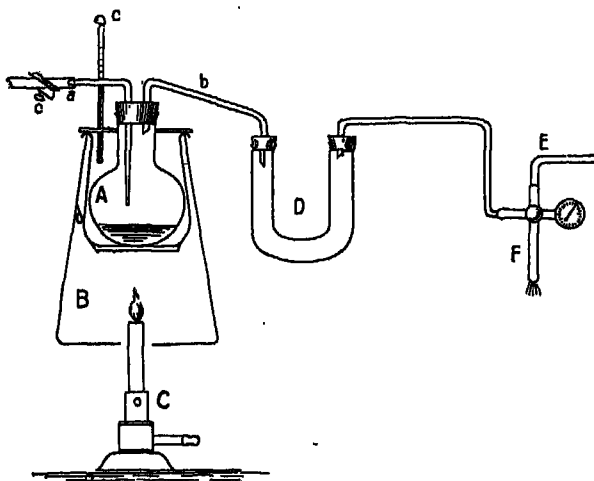



Fig. 49. Apparat zur Probedestillation von Rohglycerin nach O. Heller.

B. Jaffé[2]) und O. Heller[3]) haben zur Vornahme derartiger Destillationen geeignete Apparaturen beschrieben.

Der Apparat von Jaffé (Fig. 48) besteht aus einer Retorte *A*, welche mit mehreren Vorlagen B_1, B_2 verbunden ist. An die letzte Vorlage, die wenig Wasser enthält, ist eine Wasserluftpumpe C angeschlossen. In dem Tubus der Retorte ist außer dem Thermometer ein offenes, knieförmig gebogenes, 3 bis 4 mm weites Kupferrohr *D* eingesetzt, das zweckmäßig nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht. Die Dichtung wird durch Asbest und Lehm

1) D.-W.-Bestimmung = Destillationswertbestimmung. — 2) B. Jaffé, Ber. dt. chem. Ges. 1893, 23, 123. — 3) O. Heller, Chem.-Ztg., Repertorium 1894, 18, 28.

bewirkt. Vor das offene Ende des Rohres *D* stellt man einen Bunsenbrenner *E*. Wird nun der Brenner angezündet und die Luftpumpe in Gang gesetzt, so werden die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases vermischt mit atmosphärischer Luft eingesaugt und bewirken die Destillation der in der Retorte befindlichen erhitzten Flüssigkeit. Des zweiten Brenners *F* bedient man sich wesentlich nur zum Beginn der Operation, um die Flüssigkeit schnell auf die Destillationstemperatur zu bringen.

Will man die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure und das Kohlenoxyd ausschließen, so ist anstatt der Leuchtgasflamme eine Wasserstofflampe zu verwenden. Die Regulierung der Temperatur kann durch die Stärke des Wasserstromes der Luftpumpe und durch die Größe der Leuchtgasflamme *E* bewerkstelligt werden. Das in den Vorlagen angesammelte Destillat wird nach beendigter Destillation gewogen und nach dem Zusammenmischen der Glyceringehalt durch Bestimmen des spezifischen Gewichtes ermittelt.

Der Apparat von O. Heller (Fig. 49) beruht auf demselben Prinzip. Bei demselben wird jedoch die Destillation ausschließlich im Luftstrom vorgenommen.

Der vorstehend abgebildete Apparat ist ohne Beschreibung verständlich.

Da stark alkalische Glycerine häufig stark schäumen, so ist eine vorherige Neutralisierung notwendig. Bei sehr aschereichen Rohglycerinen und besonders bei Laugenglycerinen gibt das Verfahren sehr ungenaue Resultat[1]). Gegen Schluß der Destillation tritt durch Einwirkung der angereicherten Salze auf das Glycerin Acroleinbildung ein, die viel stärker ist als bei der Wasserdampfdestillation im Großbetrieb.

In Anlehnung an das Destillationsverfahren in modernen Großbetrieben ist während des Krieges von der Protol G. m. b. H. für Untersuchung des Gärungsglycerins (Rohprotol) ein Destillationsverfahren ausgearbeitet worden durch Baudrexel und Pleus, auf das hier verwiesen sei. Es ist ausführlich beschrieben in den Handbüchern von Grün, Deite-Kellner und von Holde[2]).

Aus den genannten Werken geht ferner hervor, daß die Zahl der für quantitative Bestimmung von Glycerin zur Verfühung stehenden Methoden außerordentlich groß ist. Es erübrigt sich, hier alle zu nennen. Welches der genannten Verfahren den Vorzug verdient, ist von Fall zu Fall zu entscheiden, unter Berücksichtigung von Art und Herkunft des zu untersuchenden Materials, von Art und Menge der Verunreinigungen, der geforderten Genauigkeit und der zur Bestimmung verfügbaren Zeit. Die gebräuchlichsten Methoden sind wohl immer noch das Bichromat- und das Acetinverfahren, und es ist daher verständlich, daß gerade diese beiden häufig der Gegenstand von Untersuchungen und Erörterungen für oder gegen die Zweckmäßigkeit der einen oder anderen Methode bei verschiedenen Glycerinsorten sind, ohne daß jedoch eine Entscheidung in einem oder anderem Sinne hätte getroffen werden können[3]).

Mit den mehrjährigen Arbeiten der Deutschen Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie [Fettanalysenkommission[4])] sind 1926 auch die Erörterungen zu einem vor-

1) B. Lach (Seifens.-Ztg. 1913, 194) empfiehlt, die zur Destillation bestimmten Unterlaugenglycerine auf die Menge des zu erwartenden Destillationsgoudrons durch Verkokung in einer Platinschale zu prüfen. — 2) Baudrexel und Pleus, Seifens.-Ztg. 1920, **40**, 373; vgl. auch O. Sachs, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, **40**, 415. — 3) J. Schlenker, Seifens.-Ztg. 1923, 539; 1926, Nr. 39 u. 40; Stiel und Schäfer führen in einem längeren Aufsatz die Anwendung der Acetin- und Bichromatmethoden bei verschiedenen Glycerinsorten aus. Willy Prager, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 37, und auch Sachs und Riemer, ibid. 1926, Nr. 47, erwägen in längeren Abhandlungen die Vorzüge und Nachteile dieser beiden Methoden. — 4) Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie I. Teil, bearbeitet u. herausgegeb. v. d. Wissenschaftl. Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E. V. in Berlin, Stuttgart 1927, Wissenschaftl. Verl.-Ges. m. b. H.

läufigen Abschluß gekommen. Auch sie hat sich nicht auf eine einzige Methode festlegen können, sondern empfiehlt je nach Art des zu untersuchenden Materials verschiedene der am gründlichsten durchgebildeten Methoden.

Die Beimengungen des Glycerins.

Qualitativer Nachweis.

a) der anorganischen Beimengungen. An anorganischen Verunreinigungen kann das Glycerin außer Wasser Na, K, Ammonium, Mg, Kalk, Zn, Al, Fe, Cu, Pb in Form von Oxyden oder in Verbindung mit Säuren, als Chloride, Sulfate, Sulfide, Sulfite, Hyposulfite, Nitrate enthalten. Die meisten Arzneibücher tragen der Prüfung der meisten der genannten Verunreinigungen Rechnung, und es sei auf die Beschreibung der Methoden[1] hingewiesen.

b) der organischen Verunreinigungen. Von solchen können im Glycerin vorhanden sein: Fettsäuren, Eiweiß, Zucker, Farbstoffe und Oxalsäure, die alle durch Bleiessig gefällt werden.

Buttersäure und einige andere Fettsäuren erkennt man an dem Auftreten eines fruchtartigen Esterduftes nach dem Erwärmen einer Probe mit Alkohol und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Essigsäure und Ameisensäure, die vornehmlich in den durch fermentative Spaltung gewonnenen Glycerinen vorhanden sein können, erkennt man mittels Geruches bzw. aus den entweichenden sauer reagierenden Dämpfen beim Erwärmen einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Probe.

Größere Mengen höherer Fettsäuren scheiden sich beim Verdünnen des Glycerins mit Wasser aus. Ein Ölsäure enthaltendes Glycerin gibt beim Einleiten von salpetriger Säure einen flockigen, gelben Niederschlag.

Bezüglich des Nachweises von Oxalsäure und reduzierender Stoffe, wie Acrolein, vergleiche man die Vorschriften des D.A.B. VI (S. 41 bis 42).

Eiweißverbindungen lassen sich häufig an der Bildung eines Niederschlages nach Zusatz von Gerbsäure in der vorsichtig mit Essigsäure angesäuerten Lösung oder an dem Auftreten einer violetten Färbung nach Zugabe von einem Tropfen einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung zu der stark alkalischen Glycerinlösung erkennen.

Zucker, der bei hohen Glycerinpreisen als Fälschungsmittel zu erwarten ist, kann nachgewiesen werden durch Untersuchung im Polarisationsapparat, evtl. nachdem dunkle Glycerine mit Bleiessig ausgefällt und geklärt wurden. Lösungen von Rohrzucker, Traubenzucker und frisch dargestellten Syrupen drehen die Polarisationsebene nach rechts, sehr lange aufbewahrte Syrupe nach links. Liegt Traubenzucker vor, so muß die Rechtsdrehung nach 10 Minuten langem Erwärmen mit wenig konzentrierter Salzsäure auf 70 bis 75° erhalten bleiben, während das Auftreten einer Linksdrehung nach dieser Behandlung Rohrzucker anzeigt.

Technisch reines Glycerin und gereinigtes Rohglycerin können außer den schon genannten Beimengungen auch Trimethylenglykol enthalten[2]. Normales Rohglycerin enthält etwa 1% Trimethylenglykol, kann aber unter besonderen Umständen bis auf 3% ansteigen, ein Gehalt, der sich bei der Herstellung von Dynamitglycerin unangenehm bemerkbar macht.

---

1) Siehe S. 136 bis 140. — 2) Vgl. Ragner, J. Soc. Chem. Ind. 1926, 265, T., 287; auch Seifens.-Ztg. 1926, 673.

Rojahn[1]) hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Trimethylenglykol im destillierten Glycerin und dessen Vorläufern ausgearbeitet, indem er die Beeinflussung der Dichte (D_{15} = 1,2653) durch Wasser, durch Trimethylenglykol (D = 1,0573) und durch gleichzeitige Anwesenheit beider bestimmt.

Bei einem bekannten bzw. festgestellten Wassergehalt eines Glycerindestillates kann die ermittelte Dichte nur einen bestimmten Gehalt an Trimethylenglykol entsprechen, so daß man den Prozentgehalt an Trimethylenglykol in einem Glycerindestillat aus dem Wassergehalt und der Dichte bestimmen kann. Die Methode ist hauptsächlich für Glycerindestillate aus Gärungsglycerin (Rohprotol) bestimmt.

Fachini und Somazzi[2]) bestimmen Trimethylenglykol neben Glycerin durch Oxydation des Glycerin-Trimethylenglykol-Gemisches mit Bichromat aus der Differenz der aus der entstandenen Kohlensäure berechneten Menge Bichromats und der wirklich verbrauchten Menge Bichromat.

Internationale Standardmethoden 1911.

Für die Ausführung der Bestimmung der organischen Substanz, des Aschegehaltes und der Feuchtigkeit von Rohglycerinen gibt das Internationale Komitee zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung (I.S.M.)[3]) folgende Anleitung:

Bestimmung der Asche.

2 bis 5 g des Glycerinmusters werden in einer Platinschale (Quarzschale) abgewogen und das Glycerin über einem leuchtenden Argandbrenner oder einer ähnlichen Wärmequelle mit niedriger Flammentemperatur abgeraucht. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden. Wenn die Masse so weit verkohlt ist, daß keine wasserfärbenden, löslichen, organischen Substanzen mehr vorhanden sind, wird mit heißem destillierten Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden dann in dieselbe Schale gegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig geglüht, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt.

Bestimmungen des Gesamtrückstandes bei 160°.

Um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, wird das Rohglycerin mit Soda schwach alkalisch gemacht. Jedoch darf man, um die Bildung von Polyglycerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2% Na_2O nicht überschreiten.

10 g des Musters werden in einem 100-ccm-Kölbchen abgewogen, mit etwas Wasser verdünnt und mit Normalsalzsäure oder Soda die richtige Alkalinität hergestellt. Dann wird auf 100 ccm aufgefüllt, der Inhalt gut durchgeschüttelt und 10 ccm in eine gewogene Petrischale mit flachem Boden von 6 cm Durchmesser und 12 mm Tiefe gegeben. Bei Rohglycerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand muß eine geringere Menge abgedampft werden, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 30 bis 40 mg nicht wesentlich überschreitet.

---

1) C. A. Rojahn, Ztschr. f. analyt. Chem. 5, 433 bis 442; Chem. Centralbl. 1920, IV, 29. Für die Wasserbestimmung hat Rojahn besondere Trockengläschen konstruiert (Bleckmann & Burger, Berlin). — 2) Fachini und Somazzi, L'industria degli olei e dei grassi 1923, Nr. 6 u. 10; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1924, Nr. 10. — 3) W. Grünewald, Ztschr. f. angew. Chem. 1911, **25**, 865/70; Chem. News **103**, 220/21, 233/35; Chem. Centralbl. 1911, I, 1887; Englische Normenaufstellung vom British Exekutive Comite, Chem. News **106**, 242; Chem. Centralbl. 1913, I, 76; M. C. Lamb, Collegium 1913, 252/59; Chem. Centralbl. 1913, II, 385; R. G. Grimwood, J. Soc. Chem. Ind. **32**, 1039/41; Chem. Centralbl. 1914, I, 428. — Nach diesen Methoden müssen auch die dem Britischen Standard (B.S.S.) unterliegenden Glycerine untersucht werden. Vgl. hierzu Chem. Trade Journal v. 29. V. 1925.

Abdampfen des Glycerins.

Die Schale wird auf ein Wasserbad gesetzt, bis der größte Teil des Wassers verdunstet ist, dann wird die weitere Verdampfung in einem Trockenschrank bei höherer Temperatur (130 bis 140°) vorgenommen. Der größte Teil des Glycerins sollte bei dieser Temperatur verdampft werden. Wenn das Glycerin fast ganz verflüchtigt ist, so daß nur noch schwache Dünste abziehen, entfernt man die Schale und läßt erkalten. Es werden 0,5 bis 1 ccm Wasser zugesetzt und der Rückstand durch drehende Bewegung ganz oder nahezu vollständig in Lösung gebracht. Die Schale wird dann wieder auf das Wasserbad oder auf den oberen Deckel des Trockenschrankes gestellt, bis das überflüssige Wasser verdunstet ist und der Rückstand sich in solchem Zustande befindet, daß er, in den 160° heißen Trockenschrank gebracht, nicht spritzt. Hierzu braucht man im allgemeinen 2 bis 3 Stunden. Nunmehr müssen genaue Zeiten innegehalten werden. Man läßt die Schale eine Stunde im Trockenschrank stehen, dessen Temperatur genau auf 160° eingestellt ist, nimmt sie dann heraus, läßt abkühlen, behandelt den Rückstand mit Wasser wie vorher und dunstet das Wasser wiederum ab. Der Rückstand wird nochmals eine Stunde lang einer zweiten Eintrocknung unterworfen, worauf man die Schale in einem Exsiccator über Schwefelsäure abkühlt und alsdann zur Wägung bringt. Die Behandlung mit Wasser usw. wird solange wiederholt, bis ein konstanter Verlust von 1 bis 1,5 mg pro Stunde eintritt.

Korrektionen, die an dem Gewicht des Gesamtrückstandes anzubringen sind.

Bei sauren Glycerinen muß eine Korrektion für das zugesetzte Alkali angebracht werden. 1 ccm Normalalkali entspricht einer Gewichtszunahme von 0,022 g; bei alkalischen Rohglycerinen muß eine Korrektion für die zugegebene Säure angebracht werden. Man subtrahiert die Gewichtszunahme, welche aus der Umwandlung des NaOH und Na_2CO_3 in NaCl hervorgeht; das korrigierte Gewicht mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtrückstandes bei 160°.

Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstand bei 160° und der Asche ist der organische Rückstand. Hierbei ist zu beachten, daß die Alkalisalze der organischen Säuren beim Glühen in Carbonate umgewandelt werden, und daß somit das Kohlendioxyd, welches auf diese Weise entsteht, nicht im organischen Rückstand enthalten ist.

Feuchtigkeit.

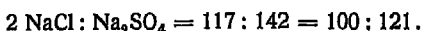
Der Bestimmung liegt die Tatsache zugrunde, daß Glycerin bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid völlig von Wasser befreit wird. 2 bis 3 g reinen voluminösen Asbestes, der mit Säuren gereinigt, gewaschen und im Heißwassertrockenschrank schon getrocknet worden ist, werden in ein kleines Wägeglas von etwa 15 ccm Inhalt gebracht. Das Wägeglas wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei einem Druck von 1 bis 2 mm Quecksilber solange gehalten, bis das Gewicht konstant ist; sodann werden 1 bis 1,5 g des Musters so vorsichtig auf Asbest getropft, daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann solange im Exsiccator unter 1 bis 2 mm Druck gestellt, bis es konstant im Gewicht geworden ist. Bei 15° ist Gleichgewichtskonstanz in etwa 48 Stunden erreicht. Bei tieferen Temperaturen dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsiccator muß öfters erneuert werden[1]).

Veraschung stark verunreinigter Rohglycerine.

Die Ausführung der Veraschung wird erheblich erleichtert und vereinfacht durch Befeuchtung der flüchtig abgebrannten Probe mit konz. Schwefelsäure. Besonders bei

1) Eine neue Methode der Wasserbestimmung in Dynamitglycerin von T. Berth, (Chem.-Ztg. 1927, 975/76) soll gegenüber der alten Methode den Vorteil der größten Genauigkeit und der schnellsten Ausführbarkeit haben. Die neue Methode beansprucht bei einiger Übung 45 Minuten. Sie ist eine Destillationsmethode, als Destillationsmittel wird Tetrachloräthan verwandt. Nach vollendeter Destillation kann das übergegangene, die obere Schicht bildende Wasser, das in einem kommunizierenden Röhrensystem aufgefangen wird, in eine Meßcapillare gedrückt werden, deren Skala eine Ablesung von 0,01 ccm und eine Schätzung der dritten Dezimale zuläßt. Die Bestimmung wird mit Hilfe des Tausz-Rummschen Apparates zur Wasserbestimmung ausgeführt. Die Firma E. Gundelach, Gehlberg, Thüringer Wald, stellt diesen Apparat her.

sehr unreinen NaCl-reichen Rohglycerinen (bei schlechten Laugen, Rohprotol usw.) wird die Veraschung so viel rascher zu Ende geführt, da das Verbrennen des schwer verbrennbaren Kohlenrestes im ersten Fall langes Erhitzen erfordert, wodurch man wiederum Gefahr läuft, Chlornatrium zu verflüchtigen. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhält man Sulfatasche, die sich durch Erhitzen (Glühen) nicht bzw. nicht so leicht verflüchtigt wie Chlornatrium. Das Gewicht der Sulfatasche ist allerdings dem höheren Molekulargewicht der Schwefelsäure gegenüber dem der Salzsäure entsprechend höher, worauf sinngemäß zu achten ist.

$$2\,NaCl : Na_2SO_4 = 117 : 142 = 100 : 121.$$

Statt der sonst üblichen Platinschalen empfiehlt es sich, wegen des jetzigen hohen Platinwertes Porzellanschalen[1]) oder noch besser Quarzschalen[2]) zu benutzen, die das Platin vollkommen ersetzen. Letztere sind natürlich für alkalische Aschen nicht verwendbar.

Seit der erstmaligen Veröffentlichung dieser Methoden hat sich ihre Revisionsbedürftigkeit herausgestellt. Es hat sich ein englischer Arbeitsausschuß gebildet, der sich an verschiedene Kommissionen der anderen Länder gewendet hat. Schon während des Krieges war die Kgl. Versuchsstation für Öl- und Fettindustrie in Mailand im Auftrag der Militärbehörde mit der Fett- und Glycerinkontrolle beschäftigt und ist dem englischen Vorschlag bekanntlich schon durch Bildung einer dem Studium analytischer Einheitsmethoden sich widmenden Kommission zuvorgekommen (Giornale di Chimica Industriale et Applicata 1921, Nr. 4).

Über die Verrechnung auf Grund obiger Standardmethoden vgl. H. Grossmann, Seifens.-Ztg. 1924, 610. — Kritik an den B.S.S.-Bedingungen, die dem Exporthandel zugrunde liegen, übten Kellner, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925; K. Müller, Seifens.-Ztg. 1925, 542 und Schlenker, ebenda S. 622.

VII. Glycerinersatzmittel.

Während vor dem Kriege die Glycerinersatzmittel nur ein bescheidenes Dasein führten, schuf der Glycerinmangel während der Kriegszeit einen fruchtbaren Boden für Ersatzstoffe der verschiedensten Herkunft und Zusammensetzung, die mit dem Glycerin bestenfalls einige physikalische Eigenschaften gemeinsam hatten. Nach Beendigung des Krieges verschwanden zwar die meisten ebenso rasch wie sie gekommen wieder von der Bildfläche, wenige konnten sich behaupten, einer jedoch, nämlich das Glykol, ist ein sehr ernst zu nehmender Konkurrent des Glycerins geworden. Die Glycerinersatzstoffe kann man in folgende Gruppen[3]) einteilen:

1. Pflanzenschleim- oder Leimlösungen[4]),
2. Zuckerlösungen[4]),
3. ölhaltige Ersatzstoffe,
4. konzentrierte wässerige Salzlösung,
5. chemische Verbindungen, die dem Glycerin in Eigenschaften und Konstitution nahestehen.

---

1) Staatliche Porzellanmanufaktur zu Berlin. — 2) Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G, Charlottenburg, Berliner Straße. — 3) A. Cantzler und A. Splittgerber, Pharm. Centralh. 57, 525/27 u. 539/45; Chem. Centralbl. 1916, II, 684; Georg Buchner, Seifens.-Ztg. 45, 725/26; Chem. Centralbl. 1919, IV, 800; Emile Bontoux, Rev. Chem. Int. 28, 127, 33; Chem. Centralbl. 1919, IV, 336; K. Löffl, Seifens.-Ztg. 43, 572/74; Chem. Centralbl. 1916, II, 703; W. Herbig, Seifenfabrikant 1919, 698; Hans Heller, Dt. Parfümerie-Ztg. 6, 171/73; Chem. Centralbl. 1920, IV, 514; C. Deite, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 322, 337, 355, 388. — 4) C. Mannich und F. Schirmer, Lempellin, Glycerinersatz (techn. und kosm.) von Dr. Henkel & Co., Ap.-Ztg. 30, [14] 713; Chem. Centralbl. 1916, I, 384.

Der Mangel an Raum verbietet, auf alle Ersatzstoffgruppen einzugehen. Es seien hier daher nur einige neue Ersatzmittel erwähnt, im übrigen aber auf Deite-Kellner: „Das Glycerin" verwiesen [1]).

Besondere Beachtung unter den Glycerinersatzmitteln erfreuten sich konzentrierte Lösungen von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Magnesiumbutyrat und vor allem das sog. Per- und Perkaglycerin. Ersteres ist eine wässerige Lösung von Natriumlactat, letzteres eine solche von Kaliumlactat.

Die Erfindung, Lösungen von milchsauren Salzen als Glycerinersatz zu verwenden, rührt von C. Neuberg [2]) her. In den Handel gebracht wurden die Präparate von der Chem. Fabrik Winkel a. Rh. vorm. Goldenberg, Geromont & Co. [3]). in Verbindung mit Böhringer & Sohn in Niederingelheim sowie mit Byk in Biebrich. Zahlreiche Veröffentlichungen erwiesen ihre Verwandbarkeit für therapeutische [4]) und pharmazeutische [5]) Zwecke, als Salbengrundlagen [6]), für dermatologische Zwecke [7]), für Konservierung von Nahrungsmitteln und bakteriologischen Nährlösungen [8]) in der mikroskopischen Technik und für mikroskopische Konservierungszwecke [9]).

Die Patentschrift führt folgende Verwendungsmöglichkeiten an: Die Lösungen milchsaurer Alkalien können wegen ihrer Viscosität bei Rohrrücklaufgeschützen und Maschinengewehren, als Schmiermittel für Dampf- und Eismaschinen benutzt werden. Ferner als Füllung für Gasmesser, Kühlung von Motoren, Geschmeidigmachen von Leder, Herstellung von Buchdruckwalzen, elastischen Formen, von Kopiertinte, Stempelfarben, Kitt, Wichse, Zusatz zu Senf zur Verhinderung des Austrocknens, zu Schnupftabak, Modellierton, Schlichte für Gewebe, in der Färberei, Zeugdruckerei, Buchdruckerschwärze. Für kosmetische und medizinische Zwecke, z. B. für Klistiere, zur Aufbewahrung anatomischer Präparate, zum Konservieren von medizinischen Gummiapparaten, zur Füllung von Feldküchen.

Auch Estersalze der Phthalsäure [10]), Dikresylcarbonat [11]), sowie Chlornatrium- und Chlorkaliumverbindungen des Dipyridinbetain swurden als Glycerinersatzmittel empfohlen.

Die weitaus größte Bedeutung als Glycerinersatz kommt dem Äthylenglykol zu. Dank seiner chemischen Verwandtschaft, die bei Gegenüberstellung seiner Konstitutionsformel $CH_2OH—CH_2OH$ mit der des Glycerins $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ besonders deutlich wird, und dank der weitgehenden Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften mit dem des Glycerins ist das Glykol ein nahezu gleichwertiger Ersatz für Glycerin, ja lassen es sogar für manche Zwecke geeigneter als Glycerin erscheinen. Die Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen [12]), die Glykol nach einem besonderen Verfahren herstellt und unter dem Namen Tegoglykol

1) Vgl. Glycerinersatzmittel, Chem. Ind. 1927, Nr. 39, 1033. — 2) C. Neuberg und J. Reinfurth, Die milchsauren Alkalien als Glycerinersatz. Berl. Ber. 53, 1783/87. — 3) Glycerinersatz D.R.P. 303991 vom 8. II. 1916. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. Nr. 50, 538. — 4) A. Albu, Berl. klin. Wochenschr. 53, 496/97; Chem. Centralbl. 1916, II, 73; A. Bickel, ebenda 53, 495/96; Chem. Centralbl. 1916, II, 73. — 5) K. Lewinson, Pharm. Ztg. 61, 394, 419; Chem. Centralbl. 1916, II, 159, 514; A. Stephan, Ap.-Ztg. 31, 365/68; Chem. Centralbl. 1916, II, 514; Winkler und Schaumann, Pharm. Ztg. 61, 503; Chem. Centralbl. 1916, II, 684. — 6) E. Saalfeld, Münch. med. Wochenschr. 63, 810; Chem. Centralbl. 1916, II, 159. — 7) Wechselmann, Dtsch. med. Wochenschr. 42, 517/18; Chem. Centralbl. 1916, I, 1185; Max Joseph, Berl. klin. Wochenschr. 53, 481/82; Chem. Centralbl. 1916, I, 1185. — 8) Sommerfeld, Dtsch. med. Wochenschr. 42, 1075; Chem. Centralbl. 1916, II, 684. — 9) J. Orth, Berl. klin. Wochenschr. 53, 482; Chem. Centralbl. I, 1185. — 10) O. Rössler, D.R.P. 313059 v. 23. VIII. 1917; Chem. Centralbl. 1919, IV, 423. — 11) Chem. Fabrik von Heyden, D.R.P. 302361 v. 27. II. 1917; Chem. Centralbl. 1919, II, 32. — 12) C. Bachem, Münch. med. Wochenschr. 63, 1475; Chem. Centralbl. 1916, II, 1062.

in den Handel bringt, hat sich einzelne Verwendungen ihrer Erzeugnisse schützen lassen. In neuester Zeit zeigt besonders Amerika ein großes Interesse für die Herstellung von Äthylenglykol als Glycerinersatz. Die bis in das Jahr 1914 zurückreichenden Forschungsarbeiten der „Carbide and Carbon Chemicals Corporation"[1]) haben große Erfolge in der Herstellung und Anwendung von Glykol gezeitigt[2]). Im Sommer 1925 wurde die Herstellung von Äthylenglykol zum ersten Male im großen erfolgreich ausgeführt. Die Produktion von Äthylenglykol in der Anlage dieser Firma in South Charlston, West Virginien, betrug im Jahre 1926 über 5000000 Pfund und dürfte wahrscheinlich 1927 sehr viel größer sein. Der Preis für Äthylenglykol wird 1,25 RM. per Pfund angegeben, während der Preis für chemisch reines Glycerin sich zwischen 1,— bis 1,45 RM. bewegt.

Da dieselbe Menge von Glykol den Gefrierpunkt des Wassers um 20% mehr erniedrigt als Glycerin, so ist es ein wertvolles „Antifreeze". Aus dem gleichen Grunde bedient man sich in Amerika des nitritierten Glykols mit Vorteil bei der Herstellung von kältebeständigen Sprengstoffen, indem der Zusatz von Dinitroglykol den Gefrierpunkt von Dynamit herabsetzt. Als weiter erfolgreiche Möglichkeit soll die amerikanische Industrie die Erzeugung von Glykol als Nebenprodukt bei der Krackung von Petroleum ins Auge gefaßt haben.

Für die quantitative Bestimmung von Glykol wird die Oxydationsmethode mit Bichromat[3]) ebenso wie für die Glycerinbestimmung bestens empfohlen.

In Mischungen von Glykol und Glycerin läßt sich der Glykolgehalt annähernd aus der Refraktion ermitteln[4]). Man verfährt wie folgt:

Je nach Stärke der Lösung, die nach dem spezifischen Gewicht geschätzt werden kann, versetzt man 2 bis 20 ccm mit der 3- bis 5fachen Menge Alkohol, filtriert etwa entstandene Ausscheidungen ab und dampft auf dem Wasserbad ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, evtl. filtriert und wieder eingedampft. Nunmehr löst man in absolutem Alkohol und versetzt mit dem halben Volumen trockenen Äthers. Nach Filtrieren wird eingedampft und $^1/_2$ bis 1 Stunde im Dampftrockenschrank nachgetrocknet.

Falls nicht andere alkoholätherlösliche Substanzen vorliegen (in diesem Falle läßt sich keine allgemeingültige Vorschrift geben), erfährt man so den angenäherten Gehalt an Glykol oder Glycerin bzw. beiden Summen. Hat der Abdampfrückstand eine Refraktion von unter 1,428, so ist sicher Glykol zugegen. Ist die Brechung über 1,464, so ist sicher nur Glycerin vorhanden. Bei dazwischenliegenden Werten können Mischungen vorliegen. Alsdann ergibt sich der Glykolgehalt des Abdampfrückstandes aus dem Brechungsindex und dem spezifischen Gewicht der, wie beschrieben, isolierten Mischung. Ist der Brechungsindex $= n$, das spezifische Gewicht $= d$, so ist der Glykolgehalt angenähert:

$$100 \frac{n - 1 - 0{,}37}{0{,}045\, d}.$$

Zur Kontrolle kann man mit dem Abdampfrückstand eine Glycerinbestimmung nach der Bichromatmethode ausführen. Auf Glycerin berechnet, erhielte man bei einem Glykol 140%. Einer Zahl von p% würde in dem Rückstand ein Gehalt an Glykol von rund $\frac{p - 100}{0{,}4}$ entsprechen.

1) Ed. R. Weidlein, Seifens.-Ztg. 1927, 375. — 2) Über die Ergebnisse dieser Arbeiten vgl. Chem. Met. Engin. 1921, 25, 907, 957, 999, 1049 u. 1091; Soap, New York. Juli 1927, 19/21; Seifens.-Ztg. 1927, Nr. 35. — 3) B. Müller, Chem.-Ztg. 44, 513/15; Chem. Centralbl. 1920, IV, 270. — 4) Hans Wolff, Seifenfabrikant 1920, 40, 245. Daselbst auch Angaben über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung des Glykols.

Die Stearinindustrie.

I. Die geschichtliche Entwicklung der Stearin- und Kerzenfabrikation.

Von C. Deite.
(In 2. Auflage durchgesehen von M. Naphtali und H. Kantorowicz.)

a) Anfänge.

Die Stearinfabrikation hatte ursprünglich die Aufgabe, aus den Fetten diejenigen Fettsäuren zu gewinnen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und daher als Kerzenmaterial verwendbar sind. Zu dem Zweck werden die Fette gespalten und danach die gewonnenen Fettsäuregemische zuerst durch eine kalte und hierauf durch eine warme Pressung in einen festen und einen flüssigen Anteil zerlegt.

Die Stearinfabrikation entwickelte sich in unmittelbarem Anschluß an die Untersuchungen Chevreuls über die Fette, die er im zweiten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts durchführte und 1823 veröffentlichte[1]). Zwei Jahre nach Veröffentlichung seiner Untersuchungen verband er sich mit seinem berühmten Kollegen Gay-Lussac zur industriellen Ausbeutung seiner Entdeckungen. Sie nahmen im Jahre 1825 für die Abscheidung der fetten Säuren und ihre Verwendung zur Kerzenfabrikation ein Patent in Frankreich[2]) und der letztere unter dem Namen seines Agenten Moses Pool auch in England.

Das französische Patent lautet:

„Wir wollen unser Patent auf diese Anwendung erstreckt sehen, d. h. wir wollen uns das ausschließliche Recht wahren, zu Beleuchtungszwecken feste oder flüssige Fettsäuren herzustellen, die man aus Fetten, Talg, Butter und Ölen durch Verseifen mit Pottasche, Soda oder anderen Basen, durch Säuren oder sonstige Mittel erhält. Wir beabsichtigen, die verseiften Fettkörper entweder als solche oder mit anderen unverseiften, als da sind Wachs usw., anzuwenden. Die verseiften flüssigen Fettkörper, die wir nicht zur Beleuchtung anwendbar erachten, werden in Seife verwandelt werden.

Wir verseifen die zur Beleuchtung oder die zur Verwendung als Seife bestimmten Fettkörper sowohl bei der gewöhnlichen Kochtemperatur als auch bei höherer, mit der Spannung mehrerer Atmosphären. Wir erkannten, daß die in letzterer Weise ausgeführte Verseifung viele Vorzüge vor der bei gewöhnlichem Atmosphärendruck stattfindenden hat. Ist die Verseifung mit der geringst möglichen Alkalimenge ausgeführt, so trennen wir Stearin- und Margarinsäure von der öligen Säure durch folgende Prozesse:

1. Wir lösen die durch Verseifung erhaltene Masse mit Wasser, welches das Oleat mit Ausschluß des größeren Teils der Stearin- und Margarinsäure, die als basische Salze zurückbleiben, auflöst. Die letzteren werden durch Salzsäure oder eine andere Säure zersetzt.

2. Wir zersetzen sogleich die Seifenmasse durch Salzsäure und behandeln die Fettmasse durch teils kalte, teils heiße Pressung (die Ölsäure läuft ab und läßt die festen

---

1) Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animal. Paris 1823. Vgl. auch Bd. I, S. 3 u. 29ff. — 2) Chevreul und Gay-Lussac, Brevets d'invention 41, 392.

Fettsäuren zurück), oder wir trennen die festen Fettsäuren von den flüssigen mittels Alkohols, der vorzugsweise Ölsäure bei etwas erhöhter Temperatur auflöst.

3. Oder aber wir behandeln die Seife der Reihe nach mit kaltem Alkohol, der meist Ölsäureseife auflöst, dann mit heißem Alkohol, der alle Fettsäuresalze auflöst. Während der Abkühlung krystallisieren die Salze der festen Fettsäure aus, wogegen die Oleate in Lösung bleiben."

Das Patent hat den Inhabern niemals Früchte getragen; so bewunderungswürdig die Arbeiten Chevreuls vom wissenschaftlichen Standpunkte sind und so abgerundet in ihren Resultaten: um mit Vorteil eine Fabrikation darauf zu gründen, dazu waren die von ihm angewandten Methoden nicht geeignet. Hauptsächlich scheiterte man daran, daß man sich zur Verseifung der Alkalien und zur Zersetzung der Seife der Salzsäure bediente, deren Alkalisalze, wie die Erfahrung zeigte, sich selbst durch anhaltendes Waschen nicht vollständig von den ausgeschiedenen Fettsäuren trennen ließen. Ein sehr großer Übelstand war außerdem, daß die neuen Lichte mit den gewöhnlichen Dochten nicht brennen wollten; es bedurfte einer langen Reihe von Versuchen, um den geeigneten Docht zu konstruieren. Dies gelang nun zwar Gay-Lussac und Chevreul, und sie waren noch in demselben Jahre imstande, in einem Nachtrag zu ihrem Patente auch diese Verbesserung in Anspruch zu nehmen, allein nicht, bevor bereits von anderer Seite ein Patent für eine der ihrigen ganz ähnliche Erfindung gesichert war. Cambacères nämlich, ein „Ingénieur des ponts et chaussées", hatte gefunden, daß sich der gewöhnliche, bei den Talglichten angewandte Docht in den Stearinkerzen schnell verstopft. Er schrieb diese Erscheinung der Bildung von Seifen zu, die unter dem Einfluß der Kerzenflamme durch direkte Vereinigung der Fettsäuren mit dem Alkali der Dochtasche entstanden. Es gelang ihm, den Übelstand durch Behandlung des Dochtes mit verdünnter Schwefelsäure zu beseitigen, die nach seiner Vorstellung die Bildung von schwefelsauren Salzen bewirkte und auf diese Weise die Bildung von fettsauren Alkalien hinderte. Die Behandlung mit Schwefelsäure hatte freilich den großen Übelstand, daß, sobald sie nicht sehr verdünnt zur Anwendung kam, die Dochte zu sehr angegriffen wurden, so daß bisweilen während des Brennens der Kerzen die Dochte plötzlich verschwanden und das Licht verlöschte[1]). Wir verdanken Cambacères noch eine zweite, viel wichtigere Verbesserung der Kerzendochte; er führte die geflochtenen Dochte ein, wodurch das Putzen des Lichtes überflüssig wurde.

b) Kalkverseifung.

Wenn Cambacères auch einige wesentliche Verbesserungen in der Kerzenfabrikation einführte, so gelang es doch auch ihm noch nicht, eine lebensfähige Industrie zu schaffen. Erst de Milly und Motard, welche die Fette mit Kalk verseiften und die entstandene Kalkseife durch Schwefelsäure zersetzten, gaben der Stearinfabrikation eine ökonomische Grundlage. Sie nahmen am 10. Dezember 1833 gemeinschaftlich ein Patent auf die Verseifung mit Kalk, und zwar im geschlossenen Gefäß[2]). In der Patentschrift heißt es:

„In Anbetracht dessen, daß bis jetzt die Verseifung der Fett mit Kalk von niemandem angeraten und auch in keinem Werke beschrieben ist, in Anbetracht ferner, daß allein die Unterzeichneten diese Art der Verseifung anwenden und sich demnach als seine Erfinder betrachten, bitten sie den Minister, ihnen auf 10 Jahre ein Patent zu bewilligen, auf die Verseifung mit Kalk im geschlossenen Gefäß und bei einer Temperatur,

1) Bis 1836 hat man nur die verdünnte Schwefelsäure als Dochtbeize gekannt. In diesem Jahre hat sich de Milly Borate, Phosphate und schwefelsaures Ammoniak zu diesem Zweck patentieren lassen und selbst dann verdünnte Borsäure benutzt. — 2) De Milly und Motard, Brevets d'invention 52, 505.

welche die des siedenden Wassers übersteigt. Die Ausführung ist folgende: Der Kessel hat die Form eines Zylinders und an seinem oberen Ende ein Mannloch, das hermetisch geschlossen wird. Der Deckel des Mannlochs hat in der Mitte eine Stopfbüchse, durch die eine Welle hindurchgeht, die an ihrem unteren Ende ein Holzkreuz trägt und als Rührapparat dient. Der Deckel hat noch eine zweite Öffnung; durch diese geht ein Rohr, das 6 Zoll in den Kessel hineinragt und ein Thermometer trägt. Der Kessel wird durch eine gewöhnliche Feuerung erhitzt. Man bringt zuerst Wasser in den Kessel, und zwar doppelt so viel, als die Menge des Talges beträgt, den man verseifen will; dann bringt man den Talg hinzu. Ist letzterer geschmolzen, so fügt man so viel Kalkmilch, als zur Verseifung des Fettes erforderlich ist, hinzu. Man schließt sodann den Kessel und rührt die ganze Masse um, indem man den Rührapparat hoch- und niederzieht. So wird fortgefahren, bis das Thermometer 136° C anzeigt. Nach einiger Zeit wird die Masse so fest, daß das Rühren nicht mehr möglich ist. Man überläßt dann den Apparat sich selbst. Ist die Temperatur bis auf 100° C heruntergegangen, so öffnet man den Kessel und entleert ihn durch das Mannloch, sobald die Masse sich hinreichend abgekühlt hat."

Der Apparat hatte, wie man sieht, noch sehr viele Mängel: die Erhitzung auf freiem Feuer, die Entleerung durch das oben am Apparat befindliche Mannloch, die Unbequemlichkeit des Rührens sind als solche zu bezeichnen.

Die kleine Fabrik von de Milly und Motard befand sich an der Barrierè de l'Etoile in Paris, daher die Bezeichnung „Bougies de l'Etoile" für Stearinkerzen, die früher in Frankreich vielfach üblich war.

Motard hat 1837 in Berlin eine Stearinfabrik gegründet[1]).

Von de Milly ist, ebenfalls 1837, eine Stearinfabrik in Wien unter dem Namen „Millykerzenfabrik" gegründet, daher die früher in Österreich vielfach übliche Bezeichnung „Millykerzen" für Stearinlichte. — Die Millykerzenfabrik ging 1858 in den Besitz von J. A. Sarg über und aus ihr ist die Fabrik von F. A. Sargs Sohn & Co. in Liesing bei Wien hervorgegangen[2]).

Da de Milly und Motard die Verseifung unter Druck patentiert erhalten hatten, war es natürlich, daß man sich von anderer Seite bemühte, die Verseifung im offenen Gefäß auszuführen, und so finden wir die merkwürdige Erscheinung, daß die Société d'encouragement in Paris im Jahre 1839 einem gewissen Duriez[3]) eine bronzene Medaille zuerkannte für eine bemerkenswerte Verbesserung, wie der Bericht sagt, für die Ersetzung der geschlossenen Apparate, in denen unter Druck verseift wurde, durch offene Gefäße, also für eine Einrichtung, die eigentlich einen Rückschritt bedeutete; allein der damalige Autoklav war, wie schon erwähnt, noch sehr mangelhaft, so daß selbt de Milly, der sich inzwischen von Motard getrennt hatte, durch die Konkurrenz gezwungen wurde, zur Verseifung im offenen Bottich überzugehen.

---

1) Nach Kramarsch, Geschichte der Technologie, München 1872, S. 844, war die von Motard gegründete Stearinfabrik nicht die erste in Berlin. Die erste ist danach von Maquet & Oehmichen 1837 gegründet, während als Gründungsjahr für die Motardsche Fabrik 1840 irrtümlich angegeben ist. — 2) Nach Felix Kaßler (Hefter, Technologie der Fette und Öle, Bd. 3, S. 522) ist die von de Milly gegründete Stearinfabrik nicht die erste in Wien gewesen. Bereits 1830 hatte Emil Oehmichen eine solche Fabrik, die nach den Patenten von Chevreul und Cambacères arbeitete, errichtet, aber mit wenig Erfolg, und hatte deshalb sein Patent noch in demselben Jahre an den Wiener Seifensieder Josef Schrader verkauft. Dieser nahm auf Grund dieses Patents und einiger Verbesserungen 1835 ein österreichisches Privilegium und übertrug dieses der Ersten österreichischen Seifensiedergewerkschaft, der er bei der Gründung beitrat. Zwei Jahre später erwarb die genannte Fabrik ein zweites Privilegium, und zwar das der Gebrüder Schrader aus Aachen. Im Jahre 1839 kaufte die Seifensiedergewerkschaft den als Vergnügungslokal bekannten Apollosaal in Wien, der später ihren Erzeugnissen den Namen gab, und baute ihn zu einer großen Kerzenfabrik um, die leider 1876 einer Brandkatastrophe zum Opfer fiel. Der Wiener Emil Oehmigen und der Berliner Oemichen sind vermutlich ein und dieselbe Person. — 3) Léon Droux, Les produits chimiques, Paris 1878, S. 75.

In der Patentschrift von de Milly und Motard ist die Menge des Kalkes, die sie zur Verseifung verwenden, nicht angegeben; es heißt nur: „en quantité pour la saponification des graisses“. Diese Menge beträgt für Talg nach der Berechnung nicht ganz 10%; in der Praxis verwendet man jedoch bei der Arbeit im offenen Gefäß 14 bis 15% Kalk. Daß ein solcher Überschuß erforderlich ist erklärt sich dadurch, daß es nicht leicht ist, bei der Arbeit im großen Fett und Kalkmilch so miteinander zu mischen, daß alle Teile miteinander in Berührung kommen.

Obwohl die Kalkverseifung im offenen Gefäß heute in der Stearinfabrikation[1]) wohl völlig aufgegeben ist, so war sie doch für die Entwicklung der Stearinindustrie von grundlegender Bedeutung. Ein großer Teil der dabei zur Anwendung kommenden Operationen findet sich bei den neueren Methoden wieder.

Ausführungsbeispiel einer Kalkverseifung. Zur Verarbeitung eines Ansatzes von 2000 kg Talg schmilzt man das Fett mit ungefähr 1000 kg Wasser in einem starken Holzbottich oder gemauerten Bassin mit offenem Dampf und gibt dann die erforderliche Menge Kalkmilch unter beständigem Rühren hinzu. Die Kalkmilch enthält 250 kg gebrannten Kalk auf 2000 Liter Wasser, in denen er nach Löschung fein verteilt wird. Das in kleineren Fabriken von Hand bewirkte Rühren wurde in größeren Betrieben durch mechanische Rührwerke besorgt. Die Verseifung tritt sofort ein; die Masse wird gleichmäßig weißlichgrau. Nach sechs- bis achtstündigem Einströmen von Dampf in die Masse hat sich die Kalkseife unter dem klaren glycerinhaltigen Wasser am Boden des Gefäßes abgesetzt.

Die Glycerinlösung, die bei dieser Ausführungsform der Kalkverseifung im offenen Gefäß resultiert, ist sehr dünn. Außerdem hält die Kalkseife stets größere Mengen Glycerin zurück, dessen Gewinnung sich also auf diese Weise sehr unvorteilhaft gestaltet.

Die Kalkseife wird nach dem Erkalten zu einer harten graugelben Masse; sie läßt sich schneller und vollständiger zersetzen, wenn sie zuerst zerkleinert wird. Dies kann mit der Hand erfolgen oder besser mit Hilfe zweier horizontaler, geriffelter Walzen, über denen ein Holztrichter steht, auf den die Seifenstücke geworfen werden, um sie zwischen die Walzen zu führen, also mit Hilfe eines Apparates, der ähnlich den Walzwerken in den Ölmühlen ist[2]).

Im Jahre 1848 ist endlich wieder ein Patent erteilt auf einen geschlossenen Apparat zur Kalkverseifung; er arbeitete aber nur unter einem Druck von $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Atmosphären und mit 14% Kalk; er verdient jedoch deshalb Erwähnung, weil er mit Dampf geheizt wurde und eine mechanische Rührvorrichtung besaß. Dieser dem Stearinfabrikanten Delaphier in Besançon patentierte Apparat[3]) bestand aus einem liegenden Zylinder aus Eisenblech, hatte oben ein Mannloch und zwei Sicherheitsventile und an einer der Schmalseiten, ziemlich am Boden, eine größere verschraubbare Öffnung, die zum Herausbringen der Kalkseife bestimmt war. Das Dampfrohr ging der Länge nach durch den Zylinder und hatte in dessen Innern Öffnungen zum Ausströmen des Dampfes. Der Rührapparat funktionierte nur solange, als die Verseifung noch nicht erfolgt war. Er mußte abgestellt werden, sobald diese vor sich ging. Der Apparat ist längere Zeit in Betrieb gewesen und hat gute Resultate gegeben. Er ist schließlich ersetzt durch einen Apparat von Léon Droux, bei dem mit einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären gearbeitet wurde, der aber auch bei diesem Druck noch 10 bis 11% Kalk benötigte. Dieser Apparat wurde seinerzeit als großer Fortschritt angesehen und hat in vielen Stearinfabriken Verwendung gefunden darunter auch in einer deutschen (Neuß).

c) Saure Verseifung.

Bis Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts war die Kalkverseifung im offenen Gefäß die einzige Methode der Verseifung in der Stearinfabri-

1) In der Seifenindustrie ist neuerdings die Kalkverseifung in der von Krebitz angegebenen Form wieder von Bedeutung geworden. Vgl. darüber S. 79. — 2) Vgl. Bd. I, S. 322. — 3) Génie industr. 1854, 323; Dingl. polytechn. J. 136, 43.

kation; dann begann eine andere Methode gegen sie in die Schranken zu treten: die Verseifung durch Schwefelsäure[1]). Die ersten Versuche über das Verhalten der Fette gegen Schwefelsäure scheint Achard 1777 angestellt zu haben; aber obgleich auch Lefèbvre schon 1829 Andeutungen über die Umwandlung von Talg in Fettsäuren durch Schwefelsäure gibt, so gebührt doch erst Frémy das Verdienst, das Verhalten der Fette gegen Schwefelsäure in ein klares Licht gestellt zu haben. In einer Abhandlung, die er am 9. Mai 1836 der Akademie der Wissenschaften in Paris überreichte, wies er nach, daß bei Behandlung der Fette mit Schwefelsäure sich Glycerinschwefelsäure[2]) und Sulfofettsäuren bilden, und daß aus diesen Säuren die Fettsäuren und das Glycerin durch kochendes Wasser ausgeschieden werden. Am Schluß der Abhandlung sprach er den Gedanken aus, daß die angeführten Tatsachen in der Kerzenfabrikation zur praktischen Verwertung gelangen könnten.

Frémys Versuchen eine praktische Anwendung zu geben, versuchten zuerst George Gwynne und George Delianson Clark, die 1840 in England Patente nahmen zur Benutzung der Schwefelsäure bei Zersetzung der Fette. Das Verfahren scheiterte an den Schwierigkeiten, welche die Operation im großen, namentlich die Reinigung der fetten Säuren, verursachten. Um der Verseifung durch Schwefelsäure Eingang zu verschaffen, bedurfte es der Einführung einer weiteren Operation, der Destillation der fetten Säuren, und zwar der Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Schon in dem Patente, das Gay-Lussac in England nahm, ist von der Destillation der Fette die Rede, und es wird nebenbei bemerkt, wie sehr sie durch die Gegenwart von Feuchtigkeit begünstigt wird; dieses Patent kam aber niemals zur eigentlichen Benutzung.

Im Jahre 1841 nahm Dubrunfaut gleichzeitig in England und Frankreich ein Patent für die Reinigung der Fette und ihre Destillation. Da sich aber bei der Zersetzung der neutralen Fette infolge der erforderlichen hohen Temperatur Akrolein[3]) entwickelt, so ist das Verfahren niemals zur praktischen Ausführung gekommen; doch enthielt es den Keim, der sich dann in den Händen von Jones, Wilson und Gwynne zu dem später in erheblichem Umfange ausgeführten Verfahren entwickelte. In einem englischen Patente, das am 8. Dezember 1842 an William Coly Jones und George Wilson erteilt wurde, findet sich zum ersten Male die Schwefelsäureverseifung gleichzeitig mit der Dampfdestillation in Anwendung gebracht. Mit der Vereinigung der Schwefelsäureverseifung und der Destillation war die Grundbedingung zum Gelingen dieses Verfahrens erfüllt; doch war noch eine ganze Reihe von Verbesserungen erforderlich, um dieser Fabrikationsweise ihre gegenwärtige Ausdehnung zu sichern.

Anfangs goß man in das geschmolzene Fett allmählich bis zu 40% Schwefelsäure von 66° Bé, erhöhte langsam die Temperatur des Gemisches auf 86 bis 92° und erhielt diese 24 bis 36 Stunden lang. Die Wärme und die große Menge Schwefelsäure hatten die Zerstörung von einem Fünftel des Fettes zur Folge, namentlich wurde das Glycerin zerstört, 12 bis 15% Ölsäure gingen verloren, und selbst ein Teil der festen Säuren wurde angegriffen. Der größte Teil dieses zerstörten Fettes schied sich als schwarzer Teer ab, den man zuerst unbenutzt fortwarf. Aus diesem Grunde verminderte man später die Schwefelsäuremenge, aber unter Berücksichtigung der Natur der zur Verwendung kommenden Fette, da diese sich gegen die Säure verschieden verhalten. Man wandte z. B. an: 1853 bei Moinier & Jaillon in Paris für ein Gemenge von Talg und Palmöl 15%, bei de Milly in La Chapelle bei Paris für Palmöl 10%, bei Motard in Berlin für ein Gemenge von Talg und

1) Vgl. Bd. I, S. 233. — 2) Vgl. Bd. I, S. 218. — 3) Vgl. Bd. I, S. 188.

Palmöl 7,5%, in Prices Patent Candle Company für ein Gemisch von Talg und Palmöl oder für letzteres allein sogar nur 5,5% Schwefelsäure. In dem Verhältnis der Säureverminderung wurde die Temperatur erhöht; man stieg auf 100, 105, 110 und 115° C. Das teerartige Produkt verminderte sich, aber nicht im Verhältnis zur Schwefelsäureverminderung oder der Ausbeute an destillierter fester Fettsäure. Der bei dieser Art der Fettspaltung sich ergebende Verlust, der nach den Versuchen von Stas[1]) mindestens 12,3% beträgt, führte zu einer neuen Art der Schwefelsäureverseifung, bei der die Einwirkung der Schwefelsäure nur ganz kurze Zeit dauert.

Braconnot, Chevreul und Frémy hatten konstatiert, daß die Fette durch bloße Berührung mit Schwefelsäure zerlegt werden können; Knab[2]) war der erste, der hiervon industriellen Vorteil zu ziehen suchte. Er nahm 1854 ein Patent, in dessen Spezifikation er sagte, daß er dahin gelangt sei, die Reaktion von Schwefelsäure bei nur augenblicklicher Einwirkung fabrikmäßig zu verwerten, d. h., daß eine Operation nicht länger als 1 Minute in Anspruch nimmt, und daß es möglich ist, im Zeitraum von $^1/_2$ Stunde 1000 kg Fett in 20 bis 30 Chargen zu verseifen. Das Fett wurde zuerst auf 120° C erhitzt, dann die nötige Menge Schwefelsäure zugesetzt, während ein Arbeiter mit einem hölzernen Rührscheit tüchtig rührte, und nach 1 Minute das Ganze in siedendes Wasser gegossen. Knab wandte anfänglich 50% Schwefelsäure an; allmählich verminderte man die Menge der Säure, ja einzelne Fabrikanten (Roubaix-Jenar & Janssens in Cureghem bei Brüssel) haben angegeben, daß sie bei einem Gemenge von Talg und Palmöl nur 3,75 bis 4% Schwefelsäure genommen haben. de Milly behandelte nach dem Bericht von Fourcade[3]) (1866) das zuvor auf 120° C erhitzte Fett 2 Minuten lang mit 6% Schwefelsäure von 66° Bé und verdünnte dann mit kochendem Wasser. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Fettsäuren werden, nachdem sie gut gewaschen sind, zweimal gepreßt. Sie liefern nach de Millys Angabe einerseits weiße, direkt brauchbare Preßkuchen, andererseits eine gefärbte Ölsäure, die für sich der Destillation unterworfen wird. Das Destillat ergibt noch 9 bis 10% feste Fettsäuren[4]).

Die Ausführung der unter dem Namen „Acidifikation" bekannten sauren Verseifung, wie sie später üblich wurde, ist in einem späteren Kapitel beschrieben. Ursprünglich wurde das Durchmischen des Fettes mit der Säure mit der Krücke von Hand besorgt. Bei diesem Verfahren wurden natürlich die Arbeiter durch das entstehende Schwefeldioxydgas schwer belästigt, so daß man schon früh versuchte, die Mischung von Fett und Säure auf mechanischem Wege zu erreichen, und zwar in der Regel durch Rührwerke oder Preßluftrührgebläse.

Von historischem Interesse ist der Apparat, dessen sich de Milly bedient hat, um die Fette in nur momentaner Berührung mit Schwefelsäure zu verseifen, und der in der 1. Auflage dieses Handbuches abgebildet und beschrieben ist (Fig. 50).

Ein später häufig angewandter Apparat ist der Acidificator von Droux, der sich in der Praxis gut bewährt hat (s. Fig. 51).

Er besteht aus einem gußeisernen Zylinder *C*, der von einem zweiten Zylinder umgeben ist. Dieser bildet mit dem ersten ein gemeinschaftliches Gußstück; in dem zwischen den beiden Zylindern befindlichen Raum läßt man den Dampf zirkulieren. Im Innern des Apparats befindet sich ein Rührwerk mit schraubenförmig gewundenen Ansätzen;

1) Stas, Chem. Centralbl. 1865, 265. — 2) Stas, a. a. O. — 3) Fourcade, Rapports du jury international, Paris 1868, 7, 170; Dingl. polytechn. J. 187, 19. — 4) Ausführliche Mitteilungen über die Entwicklung der sauren Verseifung bis Anfang der 1860er Jahre befinden sich in den klassischen „Rapports belges sur l'exposition universelle de Londres 1862", Bruxelles 1863; Chem. Centralbl. 1865, 262ff. Ref. in Wagners Jahresbericht 1864, 10, 628ff.

dieses wird gewöhnlich durch einen besonderen kleinen Motor in Bewegung gesetzt. Das Rohr *G* dient zur Abführung der während der Versäuerung sich entwickelnden Gase. Die Fette kommen aus dem Trockenbassin durch Rohr *S*, die Schwefelsäure durch Rohr *T* in den Apparat. Die Zuführungsrohre *S* und *T* vereinigen sich im unteren Teile von Rohr *G*. Der äußere Zylinder ist mit Manometer und Sicherheitsventil versehen und hat am Kopfende sechs symmetrisch verteilte Dampfzuführungsrohre *R*. Das Kondensationswasser wird durch das mit einem Hahn versehene Rohr *X* abgelassen. Die Entleerung des Apparats erfolgt durch einen auf seiner unteren Seite angebrachten großen Hahn.

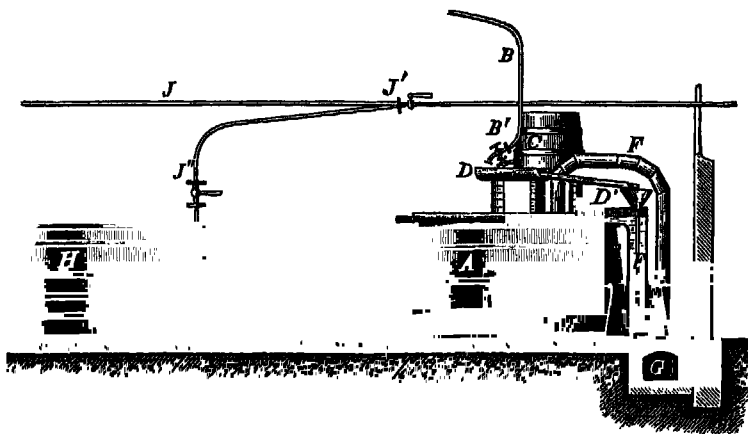



Fig. 50. Apparat zur sauren Verseifung nach de Milly.

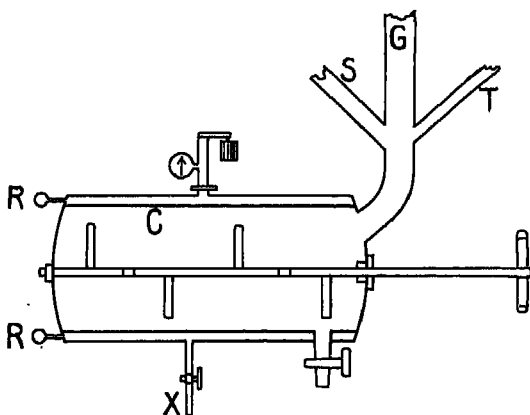



Fig. 51. Schematische Darstellung eines Acidifikationsapparates nach L. Droux.

Bei dem Acidifizierapparat von Hughes[1]) tritt das feinzerteilte Fett durch eine Brause am Boden eines mit Schwefelsäure gefüllten Zylinders aus und passiert die Flüssigkeitssäule in feiner Verteilung. Mit Hilfe einer Zirkulationspumpe kann das Fett einer wiederholten Säurepassage unterworfen werden, um schließlich in ein Waschgefäß befördert zu werden, in welchem die Behandlung mit Wasser stattfindet.

Bei mangelhafter Durchmischung von Fett und Schwefelsäure ergibt sich der Übelstand, daß Teile des Fettes durch lokale Überschüsse von Schwefelsäure zu

1) Wagners Jahresbericht 1862, 8, 658.

Teer verkohlt werden. Bei den üblichen Verfahren beträgt die Teermenge mindestens 4%. E. Petit[1]) hat einen Apparat konstruiert, der eine innige Emulsion von Fett und Säure erreichen soll. Das Prinzip dieses Apparates besteht in der feinen Verteilung sowohl des Fettes wie der Säure durch Zentrifugalkraft. Nach Beendigung des Vorganges soll eine geringe Menge Chlorkalk oder eines anderen Bleichmittels genügen, um der Fettsäure ohne Destillation die natürliche Färbung zu verleihen. Diese Angabe der Patentschrift[2]) hat sich in der Praxis anscheinend nicht bestätigt.

Béla Lach[3]) hat auf die günstige Wirkung von Zentrifugalemulsoren[4]) hingewiesen.

Die saure Verseifung der Neutralfette wird heute nicht mehr in dem früheren Umfange angewandt. Das bei diesem Verfahren erhaltene Glycerin sowie das Olein lassen an Qualität viel zu wünschen übrig. Man ist daher vielfach im Laufe der Zeit zu dem weiterhin zu besprechenden sog. gemischten Verfahren (s. S. 175) übergegangen.

d) Wasserverseifung.

Im Jahre 1854 machten Tilghman[5]) und Berthelot[6]) fast gleichzeitig die interessante und wichtige Entdeckung, daß Wasser allein bei einer Temperatur von 180 bis 200° C die Fette in Fettsäuren und Glycerin zu zerlegen vermag. Von den beiden genannten Chemikern hat sich nur der erstere mit der industriellen Seite der Frage beschäftigt. Nach seinem Verfahren treibt man das mit Wasser geschmolzene und emulgierte Fett mittels einer Pumpe durch ein langes, schlangenförmig gewundenes Rohr, das in einer Feuerung liegt und je nach der Beschaffenheit des Fettes auf 260 bis 330° C erhitzt wird. Die Spaltung soll auf diese Weise nicht länger als 10 Minuten dauern. Das Verfahren von Tilghman bewährte sich nicht infolge der Übelstände, welche die hohe Temperatur mit sich brachte. Der Apparat war schon nach wenigen Minuten abgenutzt, da die frei gewordenen Fettsäuren bei höherer Temperatur das Eisen stark angreifen. Ein weiterer Übelstand war, daß ein Teil des Fettes verkohlt wurde und die erhaltenen Fettsäuren trotz aller Sorgfalt beim Pressen und Waschen stets grau aussahen.

Wenig später als Tilghman ließ sich Melsens[7]) ein Verfahren patentieren, wonach er im geschlossenen Gefäß unter Druck bei einer Temperatur von 170 bis 204° C die Fette mit durch Schwefelsäure oder Borsäure angesäuertem Wasser verseifte. Der von Melsens benutzte Apparat, der aus bleigefütterten Eisenblechkesseln bestand, ist 1 Jahr lang in der Fabrik von de Roubaix & Oedenkoven in Antwerpen in Tätigkeit gewesen; er mußte wegen der mit Blei ausgeschlagenen Kessel wieder aufgegeben werden, da das Blei sich leicht wirft, selbst reißt, was für die äußere Metallhülle die größten Gefahren bringen kann. Die in dem Apparat gewonnenen Fettsäuren waren in jeder Beziehung tadellos, wenn man sie unter Anwendung von 1 bis 2% Schwefelsäure herstellte. Ohne diesen Zusatz hatten sie angeblich nicht den trocknen, dem Stearin eigentümlichen Griff. Der Apparat von Melsens ist noch deshalb zu erwähnen, weil bei ihm zum ersten Male das später noch wiederholt zur Geltung gebrachte Prinzip der Zirkulation zur Anwendung gekommen ist[8]).

---

1) D.R.P. 73271. — 2) Näheres s. Fischers Jahresbericht 1894, 40, 1078. — 3) B. Lach, Die Stearinfabrikation, Halle 1908, S. 65. — 4) Diese Emulsoren sind beschrieben Bd. I, S. 670. — 5) Dingl. polytechn. J. 138, 122; Wagners Jahresber. 1855, 1, 406. — 6) Droux, Les produits chimiques, Paris 1878, S. 81. — 7) Belg. Pat. vom 18. Dez. 1854. — 8) Abbildung und Beschreibung von Melsens' Apparat s. Muspratts Enzykl. Handbuch der techn. Chemie, 4. Aufl., von Stohmann und Kerl, Braunschweig 1896, Bd. 5, S. 150.

Indem de Milly statt des mit Blei ausgefütterten eisernen Kessels einen kupfernen, und statt der Säure zur Verseifung einige Prozente Kalk anwandte, kam er zu bedeutend günstigeren Resultaten als Melsens. Anfänglich gebrauchte de Milly 300 kg Wasser und 40 kg gebrannten Kalk auf 1000 kg Fett und erwärmte die Masse in einem Papinschen Topf 8 bis 10 Stunden mit Dampf auf 150 bis 155° C; später wandte er nur 2 bis 3% Kalk an und erhöhte die Temperatur auf 170 bis 180° C. Dies von de Milly eingeführte Verfahren hat sich sehr bewährt und ist noch heute in sehr vielen Fabriken des Kontinents im Gebrauch. Mit ihm beginnt die Einführung der Autoklavenverseifung mit basischem Spaltmittel in die Stearinindustrie. Auf die Entwicklung dieser Methode wird weiter unten noch zurückgekommen werden.

Mit dem Problem der Spaltung durch Wasser allein oder unter Zusatz geringer Mengen chemischer Agenzien haben sich außer den schon genannten noch mehrere Chemiker und Techniker beschäftigt. Zuerst sind in dieser Beziehung Wright und Fouché zu nennen, die 1857 ein Patent auf einen Apparat mit selbsttätiger Zirkulation nahmen, der einen Druck von 15 bis 16 at auszuhalten vermochte. Er bestand aus 2 Zylindern aus Kupfer, *A* und *B*, die in verschiedener Höhe angeordnet waren. Der obere, *A*, hatte eine Höhe von 4 m, der untere, *B*, von 2 m. Der Durchmesser beider betrug 50 cm. Der untere Zylinder *B* stand in einem Ofen, der obere Zylinder auf dem Ofen, aber nicht senkrecht über *B*. Die beiden Zylinder standen durch 2 Rohre in Verbindung. Das eine verband den oberen Teil von *B* mit dem oberen Teil von *A*, das andere ging von dem unteren Teil von *A* durch den oberen Teil von *B* bis auf den Boden des letzteren. Auf diese Weise konnte ein Kreislauf hergestellt werden. *B* enthielt reines Wasser, *A* das zu verseifende Fett. Der untere, *B*, wurde durch freies Feuer auf 195 bis 200° C erhitzt. Der Dampf ging durch das auf dem oberen Teil von *B* befindliche Rohr in den oberen Teil von *A*, durchdrang das zu verseifende Fett und fiel durch das untere an *A* befindliche Rohr auf den Boden von *B* zurück usw. Der Prozeß dauerte 8 bis 10 Stunden. Die Masse wurde dann abgelassen. Die Fettsäuren bedurften noch einer Waschung mit angesäuertem Wasser.

Nach Léon Droux, der Gelegenheit hatte, solche Apparate in Tätigkeit zu sehen, war bei reinem Wasser die Verseifung eine unvollkommene; dagegen genügten 1% Soda oder Eisenoxyd oder selbst einige Stücke altes Eisen vollkommen, um gute Fettsäuren zu erhalten. In Frankreich, wo mehrere dieser Apparate im Gebrauch waren, wurden sie wieder aufgegeben, weil mehrfach Brände, wohl infolge der freien Feuerung, vorgekommen sind und sich zuweilen schlechte Produkte infolge mangelhafter Zirkulation ergeben haben. In der Fabrik von Sarg in Liesing bei Wien, wo ebenfalls Apparate von Wright und Fouché mehrere Jahre in Tätigkeit gewesen sind, haben sie schließlich auch den Autoklaven von de Milly weichen müssen.

Da Léon Droux der Ansicht war, daß der Mißerfolg der Apparate von Wright und Fouché hauptsächlich durch die von ihnen benutzte direkte Feuerung bedingt sei, konstruierte er einen Apparat, bei dem nur Dampfheizung zur Anwendung gelangte. Dieser Apparat[1]) sollte gleichzeitig das Undichtwerden des Spaltgefäßes durch den darin herrschenden Überdruck verhüten, indem dieser durch einen entsprechenden, auf die Außenwandung wirkenden Gegendruck kompensiert wird.

---

1) Bericht über die Weltausstellung zu Paris im Jahre 1867. Herausgegeben durch das K. K. österreichische Zentralkomitee Wien 1869, Bd. 3, S. 245. Eine Abbildung des Apparats findet sich in Muspratts Encykl. Handbuch der techn. Chemie, 4. Aufl., von Stohmann und Kerl, Braunschweig 1896, Bd. 5, S. 151.

Droux sprach 1867 die Ansicht aus, daß er das wichtige industrielle Problem ler Verseifung mit reinem Wasser gelöst habe.

Auf anderm Wege suchten G. Fergusson Wilson und G. Payne, die von ler sauren Verseifung und Destillation ausgingen, die Wasserverseifung zu ermög-ichen. Sie ließen sich im Jahre 1854 ein Verfahren patentieren, bei dem die Fette lurch überhitzten Wasserdampf zersetzt werden und die fetten Säuren und las Glycerin überdestillieren[1]). Da diese Methode den Druck vermeidet, schien ie berufen, alle anderen Methoden der Fettsäurefabrikation zu verdrängen. Ein /ortrag, den der eine der Patentinhaber, G. F. Wilson, Direktor von Prices Patent Candle Company, in der Society of arts in London hielt, bestätigte diese Ansicht; loch hat sich nach vielen Versuchen herausgestellt, daß diese Methode für die raktische Verwendung nicht geeignet ist, weil es zu schwierig ist, die Temperatur les zu zersetzenden Fettes genau auf der Temperatur von 310 bis 315° C zu halten. Steigt die Temperatur über 315° C, so wird zuviel Glycerin in Akrolein verwandelt, las die Arbeiter sehr belästigt; fällt sie unter 310° C, so geht der Zersetzungs-rozeß zu langsam vor sich. Nach O. Korschelt[2]) kann aber die Temperatur in riel weiteren Grenzen gehalten werden, ohne daß eine über das gewöhnliche Maß inausgehende Akroleinbildung auftritt oder eine Verzögerung der Fettspaltung intritt, wenn das Fett in fein zerteiltem Zustande dem überhitzten Wasser-lampfe ausgesetzt wird. Nach C. Deite gemachten Mitteilungen hat Korschelt ein Verfahren in Japan mit Vorteil zur Verseifung von Fischölen benutzt. Anderweitige Versuche damit sind nicht bekannt geworden.

Auch später sind noch einige der Wasserverseifung dienende Apparate von istorischem Interesse konstruiert worden, die ebenfalls das schon von Wright nd Fouché benutzte Prinzip der Zirkulation verwendeten, so von Alfred Michel nd L. Hugues.

Der von Alfred Michel[3]) auf der Pariser Ausstellung 1889 ausgestellte Apparat Fig. 52) setzt sich aus zwei Autoklaven, *A* und *B*, zusammen, die mit direktem Feuer rhitzt werden und mit einem höher befindlichen Gefäß *C* durch die Röhren *f* und *g* bzw. und g_1 verbunden sind. Die Autoklaven werden durch ein Montejus *D* und Rohr *e* nit Fett und Wasser beschickt. Mit dem Ansteigen des Druckes wird der Autoklaven-nhalt durch die bis fast auf den Boden gehenden Rohre *f* und f_1 in das Gefäß *C* gedrückt nd fällt von hier durch die Rohre *g* und g_1, die nur in den oberen Teil der Autoklaven A und *B* münden, in diese zurück. Dieses Spiel wiederholt sich ununterbrochen, während er Druck in den Apparaten 7 bis 8 Stunden hindurch auf 15 at gehalten wird. Nach eendigung der Operation drückt man das verseifte Fett in den Behälter *H* hinüber, in em sich das Glycerinwasser absetzt.

Der Michelsche Apparat hat den Vorteil, daß er keinen eigenen Dampf-essel erfordert, aber den großen Nachteil, daß er durch direktes Feuer erhitzt ird und das Metall bei dem hohen Druck und der hohen Temperatur ohne Zweifel ehr leidet.

Auf etwas anderem Wege sucht L. Hugues in seinem „thermodynami-chen Apparat"[4]) eine innige Berührung von Fett und Wasser zu erreichen.

Fett und Wasser werden in einen zylindrischen Autoklaven gebracht. Über dem oden des Autoklaven tritt seitlich aus ihm ein Rohr aus, das sich in einem aufsteigenden chlangenrohr fortsetzt. Diese Schlange liegt in einem neben dem Autoklaven befind-chen Ofen und wird darin durch die Heizgase einer direkten Feuerung geheizt. Das bere Ende der Schlange setzt sich in ein Rohr fort, das etwa in halber Höhe des Auto-laven wieder in diesen eintritt und im Innern in einer aufwärts gebogenen Verlängerung ndet. Diese Verlängerung mündet in der unteren Öffnung eines vertikalen, oben offenen

1) Engl. Pat. 1624 von 1854. — 2) D.R.P. 27321; Seifenfabrikant 1884, 217; Chem.-tg. 1884, 1160. — 3) Engl. Pat. 8403 von 1884. — 4) D.R.P. 23972. Abbildung und eschreibung des Apparats vgl. Fischers Jahrb. 1883, 29, 1142.

weiteren Rohres, das in der Achse des Autoklavenzylinders montiert ist und fast bis an den Deckel reicht. Wenn die Heizschlange funktioniert, tritt das im Unterteil des Autoklaven befindliche Wasser in die Schlange, steigt darin auf und tritt aus der Verlängerung in den oberen Teil des Autoklaven, der das spezifisch leichtere Fett enthält. Hier steigt es in dem weiteren Rohr in die Höhe, in das die Verlängerung der Heizschlange mündet. Dadurch wird das Fett infolge einer Art Injektorwirkung angesogen, strömt ebenfalls in das weitere Rohr und wird hier mit dem aufsteigenden Wasser innig gemischt. Das am oberen Ende des weiteren Rohres austretende Wasser sinkt durch das Fett hindurch wieder nach dem unteren Teil des Autoklaven zurück, worauf das Spiel durch die Wirkung der Heizschlange — daher der Name „Thermodynamischer Apparat" — von neuem beginnt. Auf diese Weise findet eine fortwährende Zirkulation des Wassers und

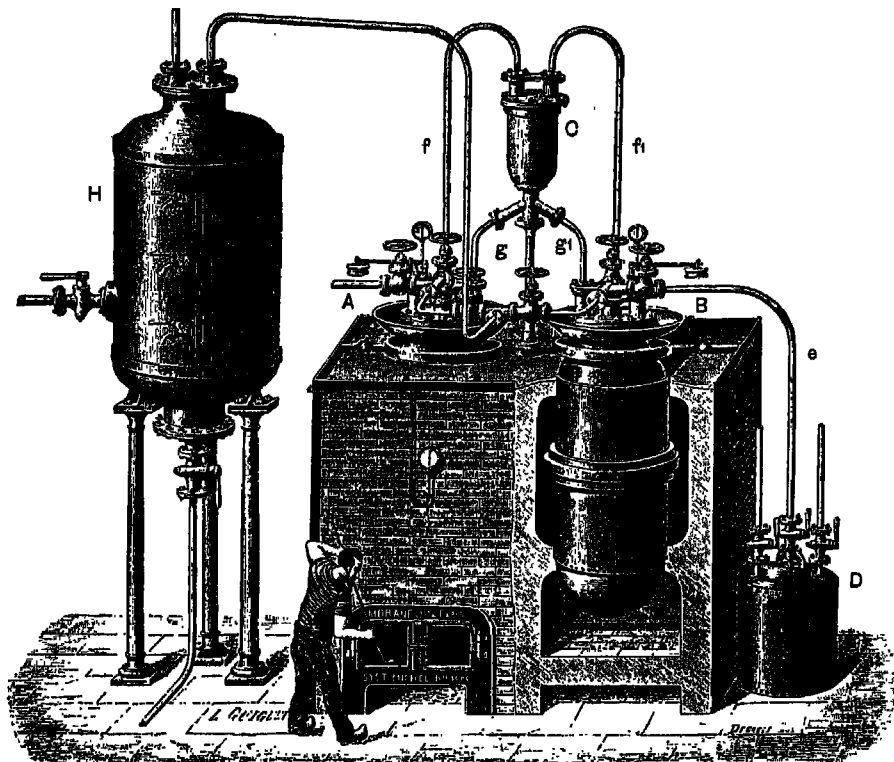



Fig. 52. Autoklav von A. Michel.

infolgedessen innige Vermischung von Fett und Wasser statt. Am oberen Ende des Autoklaven befindet sich ein Ventil, das bei Erreichung eines Druckes von 15 at sich öffnet und den Dampf in eine abwärtsführende Kühlschlange eintreten läßt, wo er kondensiert wird. Das Kondenswasser tritt unten wieder in den Autoklaven ein. Zur Kühlung wird das zur Eindampfung bestimmte Glycerinwasser der vorigen Operation benutzt, das auf diese Weise vorgewärmt wird.

Abweichend von diesem thermodynamischen Apparat ist der von Hugues unter der gleichen Bezeichnung in Paris 1889[1]) ausgestellte Autoklav konstruiert,

1) Ch. Bardy, La Stéarinerie. Revue Technique de l'exposit. univ. Paris 1889. XI, 2, S. 422. Dieser Autoklav ist von späteren Autoren, z. B. Lewkowitsch und Lach, mehrfach beschrieben worden. Marazza-Mangold bilden zwar diesen Apparat ab, geben aber im Text die zu dieser Abbildung gar nicht passende Beschreibung des Apparats von 1883 (Stearin-Industrie S. 52).

ı dem die Durchmischung der Masse durch Hochdruckdampf, der durch einen rausenartigen Verteiler am unteren Ende des Dampfeintrittrohres ausströmt, :folgt. Durch ein kleines Abblaseventil tritt der Abdampf aus dem Apparat in ne in einen Verdampfkörper eingebaute Heizschlange, wo er zur Konzentration on verdünntem Glycerinwasser ausgenutzt wird. Das Kondenswasser tritt durch n Regulierventil am Ende der Heizschlange ins Freie. Der Apparat spaltet die ette unter 15 at Druck in 8 Stunden auf 97 bis 98%. Er unterscheidet sich durch :inen hohen Betriebsdruck stark von später vielfach üblich gewordenen Auto- aven, die ihm jedoch insofern ähneln, als auch in ihnen die Durchmischung :r Masse durch Auspuffenlassen des Dampfes durch ein kleines Abblaseventil :schieht.

Trotzdem der Apparat von Hugues für reine Wasserverseifung bestimmt ar, wurde in einer französischen Fabrik[1]) zur Erzielung einer genügenden Ver- ifung 1% Kalk zugesetzt. Auch mit diesen neueren Konstruktionen war also ne reine Wasserverseifung nicht zu erzielen. Zudem waren die Fettsäuren dunkel färbt und nicht direkt verwendbar.

Kurz erwähnt sei noch der Autoklav von B. Herrnhut[2]) (D.R.P. 56574), dem eine ununterbrochene Zirkulation und Zerstäubung der Fettmasse durch it Hochdruckdampf gespeiste Dampfstrahlinjektoren erzeugt wird.

Herrnhut empfiehlt[3]) übrigens selbst seinen Apparat zur Spaltung unter agnesiazusatz, scheint also ebenfalls das Prinzip der reinen Wasserverseifung r unzulänglich zu halten.

J. Klimont[4]) hat Laboratoriumsversuche über die reine Wasserspaltung r Fette angestellt, aus denen die Notwendigkeit hoher Drucke hervorgeht. Er ıitzte die Fette mit der 6fachen Menge Wasser im Autoklav unter 7 und 15 at ·uck und erzielte erst bei letzterem Druck höhere Spaltungsgrade.

Diesen Feststellungen, daß der Spaltungsgrad mit steigenden Drucken steigt, tsprechend fand Böhm[5]), Hamburg, daß die Fette durch Erhitzen mit Wasser f etwas über 200° C und sorgfältige Mischung der erhitzten Flüssigkeit in der rzen Zeit von 1 bis 3 Stunden fast quantitativ gespalten werden. Das Ver- ıren arbeitet mit überhitztem Dampf bei hohem Druck und liefert angeblich in rzester Zeit vollständig reine Produkte bei höchster Ausbeute. Die Fettsäure ist ort verwendbar, und das Glycerin wird ohne Verunreinigung erhalten. Das altwasser kann wiederholt zur Spaltung benutzt werden, so daß es sich allmählich t Glycerin anreichert.

Das Fett oder Öl wird in einem Autoklaven (Fig. 11) mit der zur Zerlegung erforder- ıen Menge Wasser durch ein Rührwerk emulgiert und gleichzeitig der indirekten Er- zung bei einer Temperatur über 200° C und entsprechend hohem Druck bis zur Er- :hung des gewünschten Spaltungsgrades unterworfen. Eine sehr wesentliche Be- gung für das Gelingen der Spaltung ist die möglichst innige Durchmischung der Emul- ı, um die wechselseitige Berührung von Fett und Wasser auf möglichst große Ober- :he herbeizuführen. Um das Gemenge fortgesetzt in lebhafter Bewegung zu erhalten, 'den zwei Schneckenrührer, ein rechtsgängiger und ein linksgängiger, in Verwendung racht, von denen der eine den andern konzentrisch umschließt. Damit sind die von Schraubenflächen begrenzten Schenkelplatten durchlocht, so daß die Flüssigkeits- ıge aus Wasser und Fett in zahlreiche Fäden geteilt wird, die, auf der Schraubenfläche krecht stehend, sich nach allen Richtungen kreuzend und mischend bewegen. Durch ːe Vereinigung der indirekten Erhitzung mit sehr hohem Druck und der gleichzeitigen

1) Chem. Technol. u. Analyse der Fette 2, 608. Braunschweig 1905. — 2) Vgl. :dermann, Techn.-chem. Jahrb. 20, 293; ferner Béla Lach, Gewinnung und Ver- ːitung des Glycerins, Halle 1907, S. 18. — 3) Herrnhut, Seifenfabrikant 1897, 523 59. — 4) J. Klimont, Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 14, 1269. — 5) Österr. Pat. 81046 vom 15. Dez. 1919; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 798.

Einwirkung der intensiven Mischung während der Dauer der Spaltung soll man zu einer gleichmäßigen und innigen Emulsion von Öl und Wasser gelangen und einer nahezu vollkommenen Spaltung in 1 bis 3 Stunden.

Die von Böhm mitgeteilten Spaltungsvergleiche sind außerordentlich günstig; man darf aber nicht vergessen, daß sie nicht dem Fabrikbetrieb, sondern dem Laboratorium entstammen und nicht unerhebliche Temperatur- und Druckbedingungen angewandt werden:

Tabelle 22. Spaltungsvergleiche nach Böhm.

Fett	Temperatur	Druck in Atmosphären	Zeit in Stunden	Spaltung in Proz.
Geruchloser Waltran	240°	35	2	94,0
Knochenfett und Talg	223°	25	1½	96,5
Japanischer Fischtran	240°	35	1½	94,5
Leinöl	240°	35	3	95,5
Talgöl	240°	35	2	97,5
Cottonöl	240°	35	2½	97,5
Palmkernöl	240°	35	2	96,5

e) Autoklavenverseifung.

Die Autoklavenverseifung ist, wie schon erwähnt, eine Schöpfung de Millys und Motards und wird heute noch im wesentlichen so ausgeführt, wie sie von den genannten Industriellen ins Leben gerufen wurde. Auch hat noch ein großer Teil der gebräuchlichen Autoklaven fast dieselbe Form wie der de Millysche, während freilich auch eine nicht unbedeutende Anzahl mit größeren oder geringeren Abweichungen konstruiert ist.

Näheres über die Autoklavenverseifung siehe S. 3ff. dieses Bandes.

f) Das gemischte Verfahren.

Bei der Verseifung im Autoklaven ergeben reine und helle Fette eine Fettsäure, aus der ohne Destillation ein rein weißes Stearin abgespreßt werden kann. Dagegen lassen sich dunkle Fette auf diese Weise nicht bearbeiten, sondern erfordern eine Reinigung des Produkts durch Destillation. Bei dieser Behandlung der Autoklavenfettsäuren pflegen aber durch Zersetzung in der Regel Verluste einzutreten. Das gemischte Verfahren wollte diese mindern, indem es zwecks Herabsetzung des Neutralfettrestes die im Autoklaven behandelte Fettsäure einer Weiterspaltung durch Schwefelsäure unterwirft. Dabei werden die in der Autoklavenfettsäure enthaltenen Neutralfette zerlegt, und so die Fettsäuren zur Destillation geeigneter gemacht. Nach der Säuerung wird das Gemisch mit kochendem Wasser und Dampf behandelt, wie bei der sauren Verseifung (S. 187) beschrieben ist, und schließlich der Destillation unterworfen. Man erstrebte so den Vorteil, bei richtiger Ausführung Glycerin, Stearin und Olein in vorzüglicher Beschaffenheit zu erhalten. Das Olein ist etwas heller als das durch Autoklavenverseifung gewonnene.

Die Verseifung im Autoklaven geht zu Anfang ziemlich rasch vor sich, später aber verlangsamt sie sich sehr, so daß u. U. sehr viel Zeit erforderlich ist, um die letzten Anteile von Neutralfett zu verseifen[1]). Arbeitete man nach dem gemischten Verfahren, so legte man keinen so großen Wert darauf, das Fett

1) So gibt Hausamann an, daß Talg bei 10 Atm. Druck mit 3% Kalk erst in 15 Stunden auf 97,6% gespalten wird (vgl. dagegen 1. Aufl. S. 23).

m Autoklaven möglichst vollständig zu spalten, und pflegte deshalb meist unter ;eringerem Druck und in kürzerer Zeit die Verseifung auszuführen. Natürlich ist lie Handhabung in den verschiedenen Fabriken auch hierbei eine verschiedene. 3ei Fournier in Marseille, der hauptsächlich Palmöl und schlechtere Talgsorten rerarbeitete, wurden seinerzeit die Fette mit 3% Kalk 8 Stunden im Autoklaven ınter 8 at Druck gehalten; die Fettsäuren sollen dann noch ca. 10% Neutralfett entıalten. Andere Fabriken wenden nur 2% Kalk an und arbeiten dafür bei 10 at Druck.

Von dem Fett, das der Verseifung im Autoklaven entgeht, geht das Glycerin rerloren, wenn man es nicht noch aus dem Säurewasser nach der Schwefelsäure-)ehandlung gewinnt, was meist nicht der Fall ist. Gewinnt man es aus dem sauren Nasser, so ist es zweckmäßig, es nicht mit dem Glycerinwasser aus dem Auto-:laven einzudampfen, sondern für sich zu verarbeiten. Ein sehr wesentlicher Voreil des gemischten Verfahrens wurde darin gesehen, daß durch die chemische Wir-:ung der Schwefelsäure auf die Ölsäure[1]) die Ausbeute an festem Kerzenmaterial rhöht werde. Ehe das Wesen dieser chemischen Wirkung erkannt war, nahm man n, daß die durch die reduzierende Wirkung des Fettes auf die Schwefelsäure enttehende schweflige Säure die Ölsäure in Elaïdinsäure umlagere und so die Aus-ıeute an festen Fettsäuren erhöhe. A. Brudenne[2]) empfahl daher, diese Reduk-ion der Schwefelsäure durch Zusatz einer reduzierenden Substanz künstlich zu erstärken und schlug vor, Kohlepulver zuzusetzen. Die „härtende", d. h. zur ildung fester Fettsäuren führende Wirkung der Schwefelsäure scheinen übrigens :hon Wilson und Gwynne als bedeutsam erkannt zu haben[3]). Über diese Wirung der Acidifikation wird in einem späteren Abschnitt (S. 187) eingehender ge-)rochen werden.

g) Die neueren Fettspaltungsverfahren.

Von neueren Fettspaltungsverfahren kommen in Betracht: die Fettspaltung nter gewöhnlichem Druck mit aromatischen Sulfofettsäuren [Twitchell-Reaktiv[4])], ivulson und Pfeilringspalter[5]) und hochmolekularen kernalkylierten Sulfosäuren Contaktspalter[6])], sowie das fermentative oder enzymatische Fettspaltungs-:rfahren[7]). Diese haben zur Erzeugung von Fettsäure für die Seifenfabrikation :reits ausgiebig Anwendung gefunden und haben da vor der Autoklaven-:rseifung den Vorzug, daß ihre Apparatur wesentlich billiger und einfacher t. Für die Stearinfabrikation ist die enzymatische Fettspaltung ungeeignet, ı gerade bei den höher schmelzenden Fetten, wie Talg und Palmöl, die hauptchlich für diese Fabrikation in Frage kommen, die Spaltung eine sehr mangelıfte ist; dagegen dürften die Sulfosäuren berufen sein, auch noch in der Stearindustrie eine Rolle zu spielen. Sie haben allerdings den Nachteil der langen Spalngsdauer und der leicht eintretenden Dunkelfärbung der Fettsäuren.

h) Die Destillation.

Als wesentliche Ergänzung jedes auf die Stearinerzeugung hinarbeitenden :ttspaltungsbetriebes hat sich die Destillation der Fettsäuren schon früh in der earinindustrie eingebürgert. Die fortschreitende Einführung der Destillation ıg Hand in Hand mit der Ausbreitung der Acidifikation, deren Fettsäuren wegen

1) Vgl. S. 187. — 2) A. Brudenne, Wagners Jahresber. 1863, 667. — 3) Wilson d Gwynne, Wagners Jahresber. 1861, 641. — 4) Vgl. S. 44. — 5) Vgl. S. 45. — Vgl. S. 46. — 7) Vgl. S. 60.

ihrer dunklen Farbe nicht direkt auf Stearin verarbeitbar sind und deshalb einer Reinigung bedürfen. Auch die aus dunklen Rohfetten stammenden Fettsäuren der Autoklavenverseifung erfordern meist trotz sorgfältiger Vorreinigung des Ausgangsmaterials eine reinigende Nachbehandlung. Als solche kommt lediglich die Destillation in Betracht, nachdem chemische Reinigungsverfahren bisher erfolglos geblieben sind.

Da die Fettsäuren sich nicht unzersetzt destillieren lassen, so mußte man die Destillationstemperatur dadurch herabsetzen, daß man sie mit Wasserdampf übertrieb. Hierzu erwies sich als notwendig, den Dampf zu überhitzen, um wirklich brauchbare Produkte herzustellen.

Ursprünglich füllte man eine sehr große Charge auf einmal in eine entsprechend geräumige Blase und destillierte soweit als möglich ab. Dieses Verfahren war sehr unrationell, einmal vom wärmeökonomischen Standpunkt, zweitens aber auch hinsichtlich der Qualität der Produkte. Das Abdestillieren einer solchen großen Charge erforderte natürlich lange Zeit, und bei der langen Erhitzung fanden starke Zersetzungen der Fettsäure statt. Es war daher ein großer Fortschritt, als man kleine Blasen einführte, in denen die kontinuierliche Destillation größerer Mengen durch ständiges Nachfüllen oder automatischen Nachlauf von Fettsäure ermöglicht wurde [1].

Die Fettsäuredestillation zu einer kontinuierlichen zu machen, ist zuerst von Poisat und Knab versucht worden [2]. Der von ihnen konstruierte Apparat, der in der Stearinfabrik von Poisat in Lafolie-Nanterre bei Paris eine Zeitlang in Tätigkeit gewesen ist, bestand aus einem liegenden kupfernen Zylinder, der in einem Bleibad lag, das durch eine darunter befindliche Feuerung erhitzt wurde. Er war mit Mannloch, Thermometer und Niveauanzeiger versehen. Die vorzuwärmende Fettsäure floß durch ein mit einem Trichter versehenes Rohr in den Destillierapparat. Die Destillation erfolgte durch überhitzten Dampf. Das Verfahren hat wegen der Kosten, die das Blei verursachte, wieder aufgegeben werden müssen. Später sind dann wiederholt Patente erteilt für Destillierblasen mit kontinuierlichem Betrieb, die, da sie nicht mehr mit Metallbädern arbeiteten, auch ihren Zweck erfüllt haben [3].

Zuerst verwandte man stehende Blasen, die von unten geheizt wurden, und getrennte Überhitzungsöfen. Mit dem Bestreben aber, die Steighöhe der Dämpfe möglichst zu verringern, ging man dazu über, ovale Blasen zu bauen, die heute noch vielfach benutzt werden, und schließlich liegende Zylinder zu verwenden, die bei großer Heizfläche eine sehr geringe Steighöhe für die Dämpfe haben.

Diese konstruktiven Prinzipien beim Bau der Blase blieben übrigens lange Zeit gleichzeitig in Geltung. Einerseits benutzte man schon sehr früh niedrige Blasen, während andererseits noch in einem ziemlich vorgeschrittenen Entwicklungsstadium der Destillation stehende Destillierkessel konstruiert wurden [4].

Im übrigen sind im Laufe der Zeit eine überaus große Anzahl verschiedener Destillationsapparate konstruiert und unter Patentschutz gestellt worden. Bei diesen verschiedenen Konstruktionen handelt es sich in der Regel nicht um prinzipiell neue konstruktive Gedanken, sondern nur um apparative Details, so daß

1) Wagners Jahresber. 1855, 408. — 2) Poisat und Knab, Génie industr. 1855, S. 276. — 3) Vgl. darüber in dem Abschnitt „Die moderne Stearinfabrikation" die betr. Destillierapparate. — 4) Ältere Literatur über Fettsäuredestillierapparate findet sich in Muspratts Enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie von Stohmann und Kerl, 4. Aufl., Bd. V, S. 144, Braunschweig 1896.

von ihrer Erwähnung in dieser kurzen historischen Übersicht Abstand genommen werden kann. Ein wesentlicher Fortschritt war aber die Einführung der Destillation unter Vakuum (vgl. S. 237).

Zum Erhitzen der Blasen dienten im Anfang meist Metallbäder; sie sind als zu kostspielig aufgegeben, und die Heizung erfolgt jetzt allgemein entweder durch direkte Feuerung oder durch die von der zur Überhitzung des Dampfes dienenden Feuerung abziehende Feuerluft. Durch Register ist dann dafür gesorgt, daß die Temperatur in geeigneter Weise reguliert werden kann.

Für die Überhitzung des Dampfes ist man heute allgemein bei Benutzung besonderer Öfen geblieben. Man versuchte wohl, einen besonderen Überhitzer dadurch zu sparen, daß man die Dampfschlange in der Fettsäure selbst erhitzte, wobei natürlich diese sehr heiß wurde. Bei diesem System litt entweder die Qualität der Fettsäure durch zu hohe Erhitzung, da alle Wärme durch die Fettsäure zugeführt werden mußte, oder es gelang nicht, den Dampf in angemessener Zeit auf die richtige Temperatur zu bringen. Man ist daher von diesem System wieder völlig abgekommen.

Da die übermäßige Erhitzung der Fettsäuren nicht nötig ist und sogar schädlich wirkt, ging man dazu über, die Destillierapparate mit einer gemeinsamen Feuerung für die Blase und für den Überhitzer zu bauen. Man verlegte deshalb den Überhitzer unter oder vor die Blase und heizte letztere nur mit den Abgasen des Überhitzers. Hierdurch erreichte man gleichzeitig eine bessere Ausnutzung der Wärme der Heizgase und damit eine Ersparnis an Brennmaterial.

Beide Systeme, sowohl das der getrennten Heizungen, wie das des Einbaues der Überhitzer unter oder vor die Blase, sind heute in Gebrauch[1]).

Als Kühler kamen zuerst ausschließlich die Wasserkühler in Betracht; durch ihren starken Wasserverbrauch veranlaßt, versuchte man, die natürliche Abkühlung der Dämpfe durch die die Rohre umgebende Luft zu verwerten. Die ausschließliche Verwendung dieser sog. Luftkühler war insoweit von Nachteil, als durch die notwendigen langen Leitungen die Apparate verteuert wurden und die Destillation verlangsamt wird, so daß die Temperatur bedeutend in die Höhe getrieben werden muß. Man kombinierte deshalb sehr bald beide Systeme, indem man die U-förmigen Luftkühler am Ende mit kleinen Wasserkühlern versah bzw. vor die großen Wasserkühler entweder lange Verbindungsrohre bis zur Blase einschaltete oder diese Rohre an einer Stelle knickte und an dem Ende des so gebildeten Sackes einen kleinen Wasserkühler anschloß (vgl. S. 231). In neuester Zeit wird zur Erzielung von Höchstvakuum Kühlung des Restdampfes mittels Sole angewendet.

i) Vergleichung der verschiedenen Verseifungssysteme[2]).

Stas hat in seinem Bericht über die Londoner Industrieausstellung im Jahre 1862 die Ansicht ausgesprochen, daß die gewöhnliche Kalkverseifung, obwohl sie sicher und leicht ausführbar ist und treffliche Produkte gibt, bald der Schwefelsäureverseifung weichen müsse, weil sie teures Rohmaterial erfordere, kostspielig und verhältnismäßig wenig rentabel sei. Er hat insofern recht behalten, als die Kalkverseifung[3]) als aufgegeben anzusehen ist; aber sie ist nicht ausschließlich der sauren Verseifung[4]) gewichen: die Autoklavenspaltung[5]) mit geringen

1) Entgegen der vielfach anzutreffenden Ansicht, daß getrennte Heizung vorteilhafter sei, ist das System der gemeinsamen Feuerung für Überhitzer und Blase nach den praktischen Erfahrungen des Verfassers (D.) durchaus zweckmäßig und hat niemals zu Störungen im Betriebe Anlaß gegeben. — 2) Vgl. auch S. 199. — 3) S. 79. — 4) S. 187. — 5) S. 3.

Mengen Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd u. a. ist heute mehr in Anwendung als die saure Verseifung. Die Autoklavenverseifung gibt gute Produkte, gutes Stearin, gutes Olein und gutes Glycerin. Die saure Verseifung soll eine größere Ausbeute an Kerzenmaterial, das aber einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als das durch Autoklavenverseifung gewonnene, geben. Glycerin aus saurer Verseifung steht dem aus Autoklavenverseifung erheblich nach. Das gemischte Verfahren will die Vorteile der beiden Verseifungsarten vereinigen; man erhält den größten Teil des in dem zur Verarbeitung gelangenden Fette enthaltenen Glycerins in guter Beschaffenheit, und das Olein steht dem saponifizierten wenig oder gar nicht nach. Dies gemischte Verfahren ist teurer als die Autoklavenverseifung und die saure Verseifung mit Destillation für sich allein.

k) Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen.

Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren erfolgt, seit man von einer Stearinerzeugung im industriellen Maßstabe sprechen kann, auf mechanischem Wege durch Abpressen [einige in die Praxis nicht eingedrungene Versuche, das Preßverfahren zu umgehen, sind an späterer Stelle[1]) erwähnt]. Heute verwendet man zum Pressen allgemein hydraulische Pressen, und zwar zum Kaltpressen meist stehende, zum Warmpressen meist liegende. Die Haupttypen solcher hydraulischer Pressen schildert der Abschnitt „Pressung der Fettsäuren" (S. 255ff.).

l) Das Stearin.

Die in der Warmpresse verbleibende weiße, feste Fettsäuremasse bildet das „Stearin". Es ist verschieden, je nachdem es durch Kalk- oder Autoklavenverseifung gewonnen oder aus saurer Verseifung und Destillation hervorgegangen ist. Ersteres hat, wie bereits hervorgehoben, einen höheren Schmelzpunkt und besteht aus Stearin- und Palmitinsäure, während das weichere Destillationsstearin neben Stearin- und Palmitinsäure Isoölsäure, geringe Mengen von Oxystearinsäure und Stearolakton enthält. Aus reiner Stearinsäure oder reiner Palmitinsäure lassen sich keine brauchbaren Kerzen gießen, da die reinen Säuren, wie Kopp[2]) zuerst beobachtet hat, sich beim Erstarren so zusammenziehen, daß die daraus gegossenen Kerzen ein mangelhaftes Ansehen erhalten. Die Kerzen aus den reinen Fettsäuren sind weich und zerreiblich und haben keinen Glanz, während die Kerzen aus einem Gemisch von fetten Säuren hart und glänzend sind. Auch neigen die reinen Fettsäuren erheblich mehr zur Krystallisation als die gemischten.

m) Das Olein.

Die von der Kaltpresse abfließende flüssige Fettsäure, das „Olein", hält nicht unbeträchtliche Mengen fester Fettsäuren in Lösung. Da das Stearin erheblich wertvoller war als das Olein, so hat man sich schon früh bemüht, die festen Fettsäuren aus dem Olein zu gewinnen. Da die festen Fettsäuren sich nur bei niedriger Temperatur aus dem Olein ausscheiden, so hat man es längere Zeit in kühlen Kellern lagern lassen. Die Trennung der ausgeschiedenen festen Fettsäuren vom Olein machte aber deshalb nicht unbedeutende Schwierigkeiten, weil sie meist sehr kleingestaltig sich abschieden und die Filtration dadurch sehr erschwert wurde. Noch in der Mitte der 60er Jahre benutzte man dazu in mehreren deutschen Stearinfabriken lange Schläuche aus einem besonderen festen Zeug, die durch zwei

1) S. 253. — 2) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm.

Etagen gingen. Sie wurden so aufgehängt, daß sie mit ihrem unteren Ende, das zugebunden wurde, in einem Keller hingen, während sie von oben mit dem Olein gefüllt wurden, das dann langsam durch die Filterwandung hindurchsickerte. Das ist wesentlich anders geworden seit Einführung der Filterpressen und künstlichen Kühlung[1]).

n) Umwandlung der Ölsäure in feste Fettsäuren.

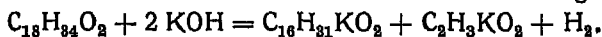
Da das Olein einen erheblich geringeren Wert als das Stearin hatte, war man seit langem bemüht gewesen, die Ölsäure in feste, zur Kerzenfabrikation geeignete Fettsäure umzuwandeln.

Ältere Verfahren.

Die ältesten Versuche richteten sich darauf, die Ölsäure in **Stearinsäure** überzuführen. Die niedrigen Glieder der Ölsäurereihe addieren Wasserstoff, wenn sie mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung behandelt werden, und können so direkt zu Säuren der Essigsäurereihe reduziert werden. Anders verhalten sich die höheren Glieder der Ölsäurereihe[2]). Die Ölsäure nimmt bei dieser Behandlung den Wasserstoff nicht auf und kann daher auf diese Weise nicht in Stearinsäure umgewandelt werden. Sie kann wohl durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor unter Erhitzen auf 200 bis 210° C in Stearinsäure überführt werden; aber diese Reaktion technisch zu verwerten, ist ebenso aussichtslos wie das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler[3]), durch Erhitzen von Ölsäure mit 1% Jod auf 270 bis 280° C ungefähr 70% der angewandten Ölsäure in Stearinsäure zu verwandeln.

R. Zürrer wurde ein Verfahren patentiert zur Überführung öliger ungesättigter Fettsäuren in höher schmelzende gesättigte[4]). Es besteht in der Einführung von Chlor in die Ölsäure und der Reduktion der Chlorderivate unter Druck mittels Zink- oder Eisenpulver. Das Verfahren ist nicht ausführbar, weil nach Lewkowitsch bei der Reduktion aus Monochlorstearinsäure Ölsäure zurückgebildet wird.

Beachtenswerter ist die Umwandlung der Ölsäure in **Palmitinsäure** nach der Varrentrappschen Reaktion durch Schmelzen mit überschüssigem Ätzkali[5]):

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2\,KOH = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Dieses Verfahren ist wiederholt im großen Maßstabe versucht worden, z. B. von St. Cyr Radisson in der Fabrik von F. Fournier in Marseille. Kerzen aus Material, das nach diesem Verfahren gewonnen war, hergestellt, waren auf der Pariser Ausstellung 1878 zu sehen; sie hatten aber einen sehr unangenehmen Geruch und einen sehr fettigen Griff; doch soll dieser Übelstand später beseitigt worden sein. Das Verfahren ist auch von anderen Fabriken versucht worden, aber anscheinend nicht immer mit Erfolg[6]).

Neuere Anwendungen der Varrentrappschen Reaktion können an dieser Stelle übergangen werden, da sie nicht so sehr in die Stearin- als in die Seifenindustrie Eingang gefunden haben.

Die Umwandlung der Ölsäure in **Elaidinsäure** (vgl. Bd. I, S. 86), um letztere als Kerzenmaterial zu verwenden, ist wiederholt versucht worden, doch ohne Er-

---

1) Vgl. S. 275. — 2) Vgl. Bd. I, S. 84 ff. — 3) A. Reychler, Chem.-Ztg., Ref. 1889, 81. — 4) D.R.P. 62407. — 5) Vgl. Bd. I, S. 87. — 6) Vgl. die ausführliche Beschreibung von Carpenter, Chem. Industrie 1883, 170; einen kurzen Auszug davon s. in diesem Handbuch, 1. Aufl., Bd. III.

folg. Die Umwandlung durch salpetrige Säure ist keine vollständige. Daher macht die Reinigung der rohen Elaidinsäure dieses Verfahren zu kostspielig. Auch die Umwandlung durch Natriumbisulfit gibt zu niedrige Ausbeute an Elaidinsäure. Im übrigen ist die Elaidinsäure ein sehr ungeeignetes Kerzenmaterial, da sie mit stark rußender Flamme brennt[1]).

Keinen Eingang in die Industrie fand auch die Chlorzinkmethode von Max v. Schmidt: 10 Tl. Ölsäure werden mit 1 Tl. Chlorzink auf 180° C so lange erhitzt, bis eine Probe nach dem Zersetzen mit Salzsäure beim Abkühlen erstarrt. Das gewonnene Produkt wird wiederholt mit Salzsäure und dann mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit überhitztem Dampf destilliert und das Destillat in gewöhnlicher Weise in Kerzenmaterial und Ölsäure geschieden. Ein auf diese Weise dargestelltes Kerzenmaterial enthielt nach der Untersuchung von Benedikt[2]) 75,8% **Stearolakton** (Bd. I, S. 111), 15,7% **Isoölsäure** (Bd. I, S. 93) und 8,5% gesättigte Fettsäuren. Chlorzink scheint in ähnlicher Weise wie konzentrierte Schwefelsäure auf Ölsäure einzuwirken. Es bilden sich wahrscheinlich zwei isomere Chlorzinkadditionsprodukte, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Chlorzink und Oxystearinsäuren zerfallen, von denen die eine unter Wasseraustritt sofort in Stearolakton übergeht.

Schwefelsäureverfahren.

Geitel[3]) hat gezeigt, daß beim Einwirken von Schwefelsäure auf Ölsäure ebenfalls **Oxystearinsäure** erhalten wird; nur bildet sich dabei Stearolakton in ganz untergeordneter, die gewöhnliche Oxystearinsäure in überwiegender Menge. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das Staerolakton unverändert über, während die Oxystearinsäure **Isoölsäure** liefert. Die Darstellung von festen Fettsäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure oder Ölsäureglyceride wurde Armand Müller-Jacobs patentiert[4]).

Sehr eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure hat auch Lewkowitsch angestellt[5]). Bei 132°, also etwas oberhalb der bei der technischen Acidifikation üblichen Temperatur, erhielt er aus einer Ölsäure mit der Jodzahl 80 ein Produkt mit der Jodzahl 53,9. Die Jodzahl stieg aber bei der Destillation des Rohprodukts wieder auf 71,6.

Später sind mehrfach modifizierte Anwendungsformen der Schwefelsäure zur Erhöhung der Ausbeute an festen Fettsäuren vorgeschlagen worden[6]).

Schukoff[7]) versuchte, Ölsäure durch Umwandlung in Stearolakton in Kerzenmaterial zu überführen. Er behandelt Ölsäure 12 Stunden lang bei 60 bis 90° mit äquimolekularen Mengen Schwefelsäure, die in einer Stärke von 64° Bé angewendet wird.

H. Delarue[8]) zersetzt die bei der Verseifung der Fette mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Seifen statt mit verdünnter Schwefelsäure mit kon-

---

1) Nach Wagners Jahresbericht 1876, 1095, hat die Cramersche Stearinfabrik in Mögeldorf bei Nürnberg im Jahre 1857 sowohl mit dem Elaidinsäureverfahren wie dem Varrentrappverfahren so ungünstige Erfahrungen gemacht, daß sie von weiteren Versuchen zur Erzeugung von Kerzenmaterial aus Olein absah. — 2) Monatshefte f. Chemie 1890, S. 90. — 3) Geitel, J. f. prakt. Chem. 1888, 53. — 4) D.R.P. 17264. — 5) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse, Braunschweig 1905, Bd. 2, S. 634ff. — 6) Vgl. auch S. 187ff. Eine Zusammenstellung derartiger Methoden findet sich ferner in einem Vortrage von Lewkowitsch über die „Umwandlung von Ölsäure in Kerzenmaterial" (J. Soc. Chem. Ind. 1908, 489). Daselbst sind auch die neueren elektrochemischen und kontaktchemischen Methoden referiert. — 7) Schukoff, Fischers Jahresber. 1904, 50, II, 496. — 8) D.R.P. 138120.

entrierter Säure und kombiniert so die Acidifikation mit dem Zersetzungs-organge.

Elektrochemische Verfahren.

Ein Verfahren von P. Magnier, P. A. Brangier und C. Tissier[1]) kombiniert ie Acidifizierung mit der Wirkung des elektrischen Stromes und der Er-itzung mit Wasser unter Druck[2]). Der Wert dieses Verfahrens scheint sehr ragwürdig[3]).

DieVerwirklichung des Gedankens, Wasserstoff an Oleinsäure durch elektro-tische Reduktion anzulagern, scheint zuerst J. Weineck[4]) versucht zu haben.

Weiterhin sind verschiedene elektrochemische Verfahren vorgeschlagen worden.

J. Petersen[5]) versuchte die elektrolytische Reduktion der Ölsäure zu Stearin-äure in schwach salzsaurer alkoholischer Lösung, erhielt aber durchschnitt-ch nur 10% Stromausbeute, so daß das Verfahren technisch nicht in Betracht ommt.

Günstigere Resultate erhielten nach dieser Methode C. F. Böhringer & Söhne D.R.P. 187788 und 189332) durch Vergrößerung der aktiven Elektroden-berfläche. Dies geschieht durch Bedecken der Elektrodenoberfläche mit schwam-nigem Metall. Für die Praxis kommen wesentlich Nickelschwammelektroden n Betracht[6]).

A. de Hemptinne[7]) will die Ölsäure mittels Wasserstoff unter der Ein-irkung der elektrischen Glimmentladung reduzieren und will dabei etwa 3 Proz. Ausbeute erhalten.

Die Hydrogenisation.

Alle bisher aufgeführten Bestrebungen, die Ölsäure in feste, ür die Kerzenfabrikation geeignete Verbindungen zu überführen, aben nur noch historisches Interesse, nachdem das Problem, nicht ur die Ölsäure, sondern sämtliche ungesättigten Fettsäuren mit Hilfe von Katalysatoren in gesättigte Fettsäuren umzuwandeln, n erster Linie durch die Arbeiten **Normanns** gelöst ist.

Mit Hilfe der Kontaktwirkung fein verteilter oder kolloidaler Metalle, von enen technisch wesentlich Nickel in Betracht kommt, gelingt es, Wasserstoff irekt an die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren anzulagern und diese so weniger ungesättigte oder gesättigte Fettsäuren zu überführen. Dieses als Hydrogenisation", „Hydrierung" oder „Fetthärtung" bezeichnete Ver-hren wird in großindustriellem Maßstabe ausgeübt, und zwar werden vorzugs-eise nicht so sehr die freien Fettsäuren, als die Neutralfette gehärtet. Dadurch t es möglich geworden, beliebige Öle, insbesondere Trane, in schmalzartige bis este Fette zu verwandeln. Die durch Spaltung von gehärtetem Tran erzeugten ettsäuren lassen sich durch Pressung in Stearin und Olein zerlegen[8]). Auch ist ie Fetthärtung für die Stearinerzeugung durch vollständige Überführung der ngesättigten Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Hydrierung bis zur Jodzahl

1) D.R.P. 126446 und D.R.P. 132223. — 2) Eine Beschreibung des Verfahrens ndet sich in Fischers Jahresbericht der chemischen Technologie 1902, 48, II, 580. — Vgl. A. Moser, Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 165. — Österreichisches Privileg 10400, 1886; vgl. Seifens.-Ztg. 1900, 27, 441. — 5) J. Petersen, tschr. f. Elektrochem. 1905, 549. — 6) Näheres s. A. Moser, l. c. S. 163; ferner Seifens.-Ztg. 907, 34, 1211. — 7) D.R.P. 167107. — 8) Vgl. K. Müller, Seifens.-Ztg. 1913, 1376; . Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1913, 1445

nahe an 0 versucht worden, so daß ein der Pressung nicht mehr bedürfendes Stearin entstand[1]).

Auf die Chemie und Technologie der Härtung braucht in diesem Zusammenhange nicht eingegangen zu werden, da dieselbe im IV. Bande dieses Werkes zusammenfassend dargestellt wird[2]).

Praktisch hat die Lösung des Problems der Überführung von Olein in Kerzenmaterial in neuerer Zeit wesentlich an Reiz verloren, da einerseits die Bewertung des Oleins infolge starker Nachfrage seitens der Seifen- und Textilindustrie sehr gestiegen ist, andererseits der Preisbildung des Stearins durch die Konkurrenz der Paraffinkerze und anderer Beleuchtungsarten eine natürliche Grenze gezogen ist.

o) Das Glycerin[3]).

An die Gewinnung und Verwertung des zweiten Nebenproduktes der Stearinfabrikation, des Glycerins, ist man erst spät herangegangen. Es ist dies verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Kalkverseifung im offenen Gefäß, wie man bereits früher hervorgehoben, eine sehr schwache Glycerinlösung erhalten wird. Das wurde erst anders nach Einführung der Autoklavenverseifung von de Milly (1851), bei der man Glycerinlaugen von 4 bis 6% erhielt, und anderer unter Druck arbeitender Fettspaltungsverfahren. Schon in der ersten Hälfte der 50er Jahre wurde Rohglycerin durch Eindampfen der Glycerinwässer hergestellt (in Österreich nach dem offiziellen Ausstellungsbericht von 1873 im Jahre 1854, anderwärts noch früher), die man dann durch Behandlung mit Knochenkohle entfärbte und bis zu einem gewissen Grade reinigte, auf diese Weise also sog. „raffiniertes Glycerin" herstellte. Da man die dünnen Glycerinlösungen im offenen Bottich und ohne zuvorige Abscheidung der darin fein zerteilten Kalkseife eindampfte, so war das erzeugte Rohglycerin sehr dunkel und unrein und enthielt namentlich viel flüchtige Fettsäure und andere flüchtige Verbindungen.

Bereits am 8. Februar 1855 suchten George Fergusson Wilson, Direktor von Prices Patent Candle Company in Battersea bei London, und George Payne, Angestellter derselben Fabrik, ein Patent nach zur Reinigung von Glycerin durch Destillation und erhielten es am 17. April desselben Jahres[4]).

Da man in der Fabrik von Price mit saurer Verseifung und Destillation arbeitete, so ist anzunehmen, daß man dort damals bereits aus dem Sauerwasser das Glycerin gewann und daß gerade der Umstand, daß dieses Glycerin sich wenig zum Raffinieren mit Knochenkohle eignet, Wilson und Payne veranlaßt hat, die Reinigung des Glycerins durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu versuchen. Weiteres hierzu s. S. 109.

---

1) A. Jäger, Seifens.-Ztg. 1914, 729. Mittels der bromometrischen Jodzahl und der Rhodanzahl stellten P. H. Kaufmann und Hansen-Schmidt, Berl. Ber. 1927, 50, fest, daß bei der Härtung von Erdnußöl und Sonnenblumenöl zunächst aus der Linolsäure eine einfach ungesättigte feste Säure ohne Reduktion der Ölsäure entstand. Bei längerer Hydrierungsdauer wurde die Linolsäure teilweise in eine gesättigte Säure verwandelt, auch Verschiebungen der Doppelbindungen wurden beobachtet. Die Beobachtungen gehen mit früheren Beobachtungen konform. So betraf die D.R.P.-Anm. B 72801, 1913, der Bremen-Besigheimer Ölfabriken die Teilhydrierung zu nicht trocknenden Ölen. Nach Bd. IV, S. 266ff., dieses Handbuchs haben früher Bömer sowie Svanoe aus den inneren Jodzahlen bzw. aus den Mengen der ätherunlöslichen Tran-Hexa- und Oktabromide, ferner Armstrong und Hilditch aus dem Verlaufe der Hydrierungskurven fetter Öle gefolgert, daß in stufenförmigem Reduktionsverlauf zuerst die am stärksten ungesättigten Säuren, zuletzt Ölsäure hydriert werde. Über die Bedeutung der Rhodanzahl für die Beurteilung und Untersuchung technischer Fettsäuren s. unten S. 339. — 2) Vgl. auch W. Fahrion, Die Härtung der Fette, 2. Aufl., Braunschweig 1921. — 3) Vgl. auch C. Deite, Zur Geschichte der Glycerinfabrikation. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 757. — 4) Engl. Pat. 301 von 1855.

II. Die Stearin- und Oleinfabrikation.

Von O. Rosauer, neu bearbeitet von H. Kantorowicz und M. Naphtali.

Allgemeine technische Übersicht.

Unter „Stearin“ und „Olein“ werden technisch die festen und flüssigen Fettsäuren verstanden, soweit sie in den Hauptbestandteilen aus Stearinsäure und Palmitinsäure einerseits und aus Ölsäure andererseits bestehen. Während im Anfang der Stearinindustrie das Stearin als Kerzenrohstoff das Haupterzeugnis und das Olein als Material für Seifen das Abfallprodukt war, hat die rasche Entwicklung der Beleuchtungstechnik das Stearin etwas zurücktreten lassen, wohingegen sich das Olein zu einem bedeutungsvollen Hilfsmittel der Textilindustrie entwickelte, ohne seine Eignung für gewisse Seifen als bequem zu handhabende flüssige Fettsäure ohne stärker ungesättigten und ohne gesättigten Charakter einzubüßen. Man hat daher nicht mit Unrecht die Entwicklung der alten Stearinindustrie als eine Entwicklung zu einer Industrie des Oleins, der Fettsäuren und des Stearins definiert, und damit Hand in Hand haben die technischen Methoden dieser Industrie eine gewisse Umstellung insoweit erfahren, als die wirtschaftliche Erzeugung von Olein maßgeblich wurde.

Die Entstehung der Stearinindustrie ist die der Fettsäureindustrie und knüpft in ihrer ersten technischen Form der vollständigen Alkaliverseifung von Fetten an Chevreul und Gay-Lussac in der ersten von Cambacères ohne Erfolg errichteten Anlage, wie oben näher ausgeführt, an. Wenige Jahre später fanden Milly und Motard ihr im Jahre 1831 geschütztes Verfahren der Kalkverseifung unter Druck bei Temperaturen über 100° C und damit die wirtschaftliche Grundlage einer Industrie, mit der ihre Lebensarbeit verbunden geblieben ist, die de Millys in Frankreich, die Motards in Deutschland. Das Verfahren der Druckverseifung mit Kalk wurde im Laufe der folgenden Jahrzehnte von Milly, Tilghmann u. a. durch die technische wichtige Erkenntnis vervollkommnet, daß nicht die stöchiometrische, sondern eine Menge von nur 2 bis 4% Erdalkali erforderlich sei und das Wasser selbst unter Druck fettspaltend wirke. Die Verwendung des Kalks hat später anderen Mitteln wie Magnesia, Zinkoxyd usw. Platz gemacht. Andere spaltungsfördernde Mittel, auch saurer Natur, wie sie zuerst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts vorgeschlagen worden sind, können an dieser Stelle übergangen werden.

Etwa parallel mit dem Entwicklungsgange der Stearinfabrikation auf der Basis der Druckverseifung lief derjenige auf der Grundlage der an sich schon länger bekannten Fettspaltung durch starke Schwefelsäure. An die Veröffentlichung von Frémy im Jahre 1836 schlossen sich in der Folge zahlreiche vornehmlich englische Arbeiten an, und die Schwefelsäurefettspaltung fand bald Eingang in die englische Stearinindustrie.

Aus der Vereinigung beider Arbeitsverfahren — der Druck- und der Schwefelsäureverseifung — ging das sog. gemischte Verfahren, von dem noch zu sprechen sein wird, hervor.

Schließlich trat gegen Ende des vorigen Jahrhunderts neben diese Methoden die Fettspaltung durch komplexe Sulfosäuren nach Twitchell u. a. zur Gewinnung der Fettsäuren.

Soweit die gewonnenen Fettsäuren nur durch mechanische Pressung getrennt werden, führen sie zu Saponifikatstearin und Saponifikatolein, werden sie

aber destilliert, so ergeben sie das Destillatstearin und Destillatolein[1]). Infolge der Vervollkommnung der Spalt- und Destillationsmethoden und -apparate weisen die Destillatprodukte Beimengungen von Zersetzungsprodukten der Destillation nicht mehr zwangsläufig auf, wie dies früher der Fall gewesen ist.

Schema I (zu S. 186).

Übersicht des Fabrikationsganges.

Auslassen der Rohfette

Läutern

Spalten

Fettsäure   Glycerinwasser

Waschen und Trocknen   Reinigen

eventuell Acidifizieren   Vorkonzentrieren } eventuell

Waschen und Trocknen   Entfärben und Filtrieren } eventuell

Destillation   Im Vakuum eindampfen

Destillatfettsäure   Stearinpech

Waschen   Rohglycerin

Krystallisieren   Mit Kohle behandeln   Destillieren

Kaltpressen   Raffiniertes Glycerin   Rückstand   Destillat

Olein   Feste Fettsäuren   IIa Rohglycerin   Chemisch reines Glycerin oder Dynamitglycerin

Filtrieren   Warmpressen

Oleinpreßlinge   Filtr. Olein   Stearin   Retourgang

eventuell 2. Filtration   Sortieren

Oleinpreßlinge   Technisches Olein   Klären

Schönen und Kaltrühren

Technisches Stearin.

Die Rohstoffe der Stearin- und Oleinfabrikation sind vornehmlich die tierischen und pflanzlichen Talge, die Knochenfette, das Palmöl. Auch Trane sind nach besonderen Verfahren ungeachtet ihrer stärker ungesättigten Grundform zur Er-

1) Im Handel werden jedoch nach Angabe von Marazza die bei der Kalkverseifung erhaltenen Erzeugnisse als Saponifikations-, die bei der Schwefelsäurespaltung erhaltenen als Destillationsprodukte bezeichnet, so daß hierin die Definition nicht eindeutig ist.

eugung hierhergehörender Fabrikate herangezogen worden. Gehärtete Fette ʼerden[1]) als Hilfsstoffe genannt.

Der Arbeitsprozeß der Stearin- und Oleinindustrie gliedert sich mithin, soʼeit er Saponifikat- und Destillatstearin und -olein betrifft, in folgende Haupthasen:

I. Die Spaltung der neutralen oder sauren Fette in Fettsäuren und Glycerin nter Wasseraufnahme („Verseifung", „Hydrolyse").

II. Die Acidifikation, d. h. die Nachbehandlung der unter Druck oder nach 'witchell u. a. gespaltenen Fette nach Abtrennen des Glycerinwasers mit konentrierter Schwefelsäure (Gemischtes Verfahren).

III. Die Destillation der Fettsäuren.

IV. Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren.

Während die unter I und IV angeführten Phasen stets notwendig sind, fallen ie unter II und III genannten bei Saponifikaten fort. Soweit Fettsäuren aci-'fiziert werden, ist ihre Destillation unerläßlich.

Das Schema I gibt eine kurz zusammengefaßte Übersicht über die Operaonen, welche das Material vom Rohfett bis zu den Hauptfabrikaten, bzw. zu en Nebenprodukten des Betriebes, in einer Stearinfabrik zu durchlaufen hat.

Da die unter I fallenden Spaltungsverfahren unter Druck und unter Zusatz on spaltfördernden Mitteln, sowie mit kernalkylierten Sulfosäuren nach Twitell, Petroff u. a. an anderer Stelle erörtert sind, soll hier nur ergänzend auf e die Grundlage des gemischten Verfahrens bildende saure Verseifung eingegangen erden.

Was die Frage anbelangt, welches der drei Spaltverfahren — die Spaltung ne Druck mit Sulfosäuren u. ä., die Spaltung ohne Druck mit Schwefelsäure, e Druckspaltung — am geeignetsten für die Stearin- und Oleinindustrie sei, ist eine generelle Antwort nicht angängig, da die Vor- und Nachteile der Verrensarten[2]) mit den verarbeiteten Rohfetten und den angestrebten Fabrikaten riieren. Immerhin dürfte das zweitgenannte Verfahren, soweit es nicht in Form s gemischten Verfahrens zur Anwendung gelangt, zurücktreten.

Über die praktische Ausbeute nach der Druckspaltung von 3260 t Rohfetten richtete Marazza[3]) aus einer italienischen Fabrik, die in kugelförmigen Autoiven nach Droux mit Kalk spaltete:

Rohfette		Ausbeute			
		an Fettsäuren		an Rohglycerin 90proz.	
Art	t	%	t	%	t
Verschiedene Talge	2500	93	2325	10	250
Preßtalg	650	94	611	10,6	69
Palmöl	25	90	23	8,3	2
Cocosöl	25	93	23	12,—	3
Mahwabutter	40	94	38	7,5	3
Sulfuröl	7	90	6	5	0,3
Knochenfett	13	88	11	5,2	0,7
	3260	93,16	3037	10,06	328,—

1) Dubovitz, Chem. Betriebskontrolle in der Fettindustrie 1925, S. 105. — Die Vorteile der Reaktivspaltung besonders für große Anlagen gegenüber dem oklavenverfahren erörtert Keutgen, Chem.-Ztg. 1927, 62, 82. — 3) Marazza, ırinindustrie, Weimar 1896, S. 130.

Die theoretische Ausbeute an Glycerin und Spaltfettsäuren errechneten de Schepper und Geitel für das Triglycerid der

		auf				
Ölsäure . . .	95,7%	Spaltfettsäure	10,3%	Reinglycerin	106,—%	Sa.
Palmitinsäure.	95,3%	„	11,4%	„	106,7 %	„
Stearinsäure .	95,7%	„	10,3%	„	106,—%	„

I. Die saure Spaltung der Neutralfette.

1. Theoretisches und Allgemeines.

Durch Behandlung mit starken Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, werden die Neutralfette in ihre Komponenten, Fettsäure und Glycerin, zerlegt. Von praktischer Bedeutung ist die Einwirkung der Schwefelsäure, die einerseits zur Spaltung, andererseits zur Herstellung der Türkischrotöle technische Anwendung findet.

Der Prozeß, der sich zwischen konzentrierter Schwefelsäure und fetten Ölen abspielt, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und, wenngleich die Endresultate der Reaktion durch die Bildung von Sulfosäuren und Oxystearinsäuren praktisch festliegen, so ist doch der Chemismus des Reaktionsverlaufes, wegen der Möglichkeit der Bildung zahlreicher Polymerisations- und Kondensationsprodukte noch nicht restlos aufgeklärt.

Fest steht ferner, daß sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ölsäureglyceride andere Produkte als aus den Glyceriden der Ricinusölsäure bilden. Über die Verseifung der Fette mit konzentrierter H_2SO_4 lagen schon Beobachtungen von Achard aus dem Jahre 1777 vor. —

Dann berichtete Frémy[1]) über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Öle, die er auf Veranlassung Chevreuls untersuchte. Aus Olivenöl und Mandelöl erhielt er in gleicher Weise zwei Säuren, die Sulfomargarin- und die Sulfoölsäure neben Schwefelsäureglycerinester. Die beiden Sulfosäuren wurden nach Frémy durch Kochen mit Wasser in Schwefelsäure, in drei feste Säuren, die Metamargarinsäure, Hydromargarinsäure, Hydromargaritinsäure und in die flüssigen Säuren Metaolein- und Hydrooleinsäuren umgewandelt.

Praktische Anwendung aus Frémys Entdeckung zogen erst die Engländer G. D. Clark, W. C. Jones, G. F. Wilson, G. Gwynne, J. P. Wilson, die sich die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure patentieren ließen. Englische Patente Nr. 8686 (1840); 9510 (1842); 9542 (1842); 10000 (1843); 10191 (1844); 10371 (1844).

Während Frémy mit 50% Schwefelsäure nach längerer Einwirkung ein schwarzes Säuregemisch erhielt, konnte Knab[2]) zeigen, daß die Spaltung mit weniger Schwefelsäure in ganz kurzer Zeit zu erreichen sei, so daß sich die Destillation der gebildeten Fettsäuren erübrige. Die bei schneller Sulfurierung entstehenden, die Färbung bewirkenden Zersetzungsprodukte sollten nämlich im Gegensatz zu den bei längerer Einwirkung erhaltenen in Ölsäure löslich sein und mit dieser von den festen Reaktionsprodukten abgepreßt werden. Leider hat das Verfahren in der Praxis das vom Erfinder Versprochene nicht gehalten. —

Bock[3]) versuchte ebenfalls die Destillation zu umgehen und die durch saure Spaltung gewonnenen Fettsäuren durch Behandlung mit Permanganat oder Bichromat in saurer Lösung zu reinigen, doch hat er keine praktischen Erfolge erzielt.

1) Frémy, Compt. rend. (Paris) 1836, II, 467; Lieb. Ann. **19**, 269; **20**, 50. — 2) Knab (nach Staß. Polyt. Journ. **175**, 68, s. Muspratt. 4. Aufl., **5**, 136). — 3) Bock, Dinglers polyt. J. 204, 560; 208, 229.

Hydrolyse von Talg, 0,2% freie Fettsäuren enthaltend, mit 4% Schwefelsäure (nach Lewkowitsch).

Schwefelsäure enthaltend in % H_2SO_4	Gebildete Fettsäuren, in %, nach Behandeln mit Dampf während Stunden																					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
98	42,1	65,1	79,3	83,7	88,6	91,7	91,7	92,3	93,0	92,3	93,0	93,8	93,6	93,0	93,6	93,6	—	—	—	—	—	—
90	37,2	47,7	57,8	65,1	72,5	76,0	80,0	81,8	83,6	86,2	88,0	86,8	88,6	88,6	89,0	90,5	90,5	—	—	—	—	—
85	34,1	45,2	50,8	62,6	68,2	73,1	75,0	76,2	79,4	84,3	84,9	89,3	89,3	89,3	89,9	89,9	89,9	—	—	—	—	—
80	31,6	45,2	57,6	65,1	73,1	75,4	79,3	80,6	83,7	85,5	87,4	88,6	89,0	89,9	89,9	89,9	—	—	—	—	—	—
70	15,5	16,7	17,9	18,3	18,6	20,3	24,8	26,5	28,5	31,0	32,6	34,7	35,4	37,0	39,0	40,1	42,7	45,2	46,5	47,7	47,7	47,7
60	6,2	6,2	6,2	6,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	6,2	6,2	6,2	6,2	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

De Milly und Frémy trachteten durch Anwendung verdünnter Schwefelsäure bei niedrigeren Temperaturen das Dunkelwerden der Hydrolysierungsprodukte zu umgehen, aber ebenfalls ohne Erfolg.

Zu diesen erfolglosen Versuchen, die Destillation nach der Säurespaltung zu umgehen, gehört auch das Verfahren von Petit, der durch einen besonders konstruierten Mischapparat eine äußerst feine Verteilung der Säure im Öl zu erreichen suchte und behauptete, daß so die erzielten Fettsäuren genügend rein seien, um keiner Destillation mehr zu bedürfen.

Über Einwirkungsdauer und Konzentration der anzuwendenden Schwefelsäure hat Lewkowitsch[1]) eine eingehende Untersuchung vorgenommen, deren Ergebnis nebenstehende Tabelle 23 zeigt.

Den Chemismus der Einwirkung der H_2SO_4 auf die gesättigten Glyceride hält Lewkowitsch (a. a. O., Bd. II, S. 623) von geringer praktischer Bedeutung, „da die sulfonierten Verbindungen der Glyceride sowohl wie der gesättigten Fettsäuren bald darauf durch Kochen mit Dampf wieder zersetzt werden und die gesättigten Säuren fast unverändert liefern".

Hinsichtlich des Verhaltens der einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und ihrer Glyceride ist die Frage nach dem Chemismus der Sulfurierung jedoch nicht ohne praktisches Interesse, einmal wegen der für die Stearinfabrikation wichtigen Bildung von festen Oxystearinsäuren, sodann wegen der emulgierenden Wirkung der Sulfosäuren. Und an dieser Stelle ist von einer großen Zahl von Forschern versucht worden, Licht in die verwickelten Vorgänge zu bringen.

Stohmann bringt in Muspratt, Bd. 5, S. 128, eine Reihe von Einwänden gegen Frémys Theorie der Schwefelsäurespaltung und nimmt, gestützt auf Ostwald, an, daß die Schwefelsäure in der Hauptsache katalytisch als Wasserüberträger wirke[2]).

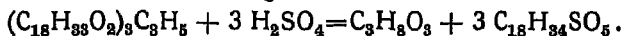
Liechti und Suida[3]) glaubten auf Grund der Entwicklung von schwefliger Säure eine

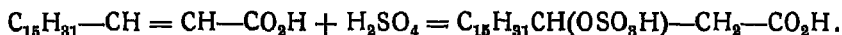
1) Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse, Braunschweig 1905, 1, 49. — 2) Fahrion, Ergänzungswerk zu Muspratt, 1, 193. — 3) Liechti und Suida, Dinglers polyt. J. 250, 543; 251, 172.

direkte Bildung von Oxystearinsäure annehmen zu müssen, unter Zersetzung der Schwefelsäure.

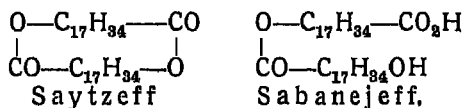
Müller-Jakobs[1]) konnte nachweisen, daß sich beim Kochen der Stearinschwefelsäure mit Wasser Oxystearin- und Oxyölsäure bilden und aus der Unterlauge Glycerin in annähernd der berechneten Menge isolieren.

Er kam daher zur Formulierung:

$$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5 + 3\,H_2SO_4 = C_3H_8O_3 + 3\,C_{18}H_{34}SO_5.$$

In seiner Monographie „Die Öle und Fette in der Textilindustrie“, Stuttgart 1923, gibt Herbig von der weiteren Aufklärung dieser Reaktion eine anschauliche Darstellung, der wir folgendes entnehmen: Anstatt des Triglycerids untersuchte A. Saytzeff[2]) die Ölsäure selbst in ihrem Verhalten gegen H_2SO_4 bei 35°. Das Gemisch ließ er 20 Stunden bei 0° stehen. Die Reaktion verlief in zwei Phasen:

$$C_{15}H_{31}{-}CH = CH{-}CO_2H + H_2SO_4 = C_{15}H_{31}CH(OSO_3H){-}CH_2{-}CO_2H.$$

Beim Kochen mit Wasser bildete sich aus dieser Sulfosäure neben Schwefelsäure $C_{15}H_{31}{-}CH(OH){-}CH_2{-}CO_2H$ β-Oxystearinsäure.

Dieselbe geht unter Wasserabspaltung in die sog. feste Ölsäure über, kann aber unter Einfluß von Schwefel- oder Salzsäure unter Druck- und auch bei gewöhnlichen Verhältnissen in glykolid- oder laktidartige Verbindungen übergehen:

$O{-}C_{17}H_{34}{-}CO$	$O{-}C_{17}H_{34}{-}CO_2H$
$CO{-}C_{17}H_{34}{-}O$	$CO{-}C_{17}H_{34}OH$
Saytzeff	Sabanejeff.

Sabanejeff[3]) schloß auf die Bildung von ähnlichen Stoffen obiger Formel.

Benedikt und Ulzer[4]) fanden, daß das Einwirkungsprodukt von H_2SO_4 auf Triolein aus einem wasserlöslichen und einem wasserunlöslichen Teil besteht. Nach ihrer Ansicht besteht der erstere aus einer der Äthylschwefelsäure analog gebildeten Verbindung, dem Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, der wasserunlösliche aus Oxystearinsäure, deren Anhydriden, freier Ölsäure und unzersetztem Glycerid. Sie stellten aus Ölsäure und Schwefel, die sie auf 220° bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzten und dann mit alkalischer Permanganatlösung oxydierten, ein dickflüssiges Öl dar, das aus der Art der Synthese, seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und stark saurem Charakter als Sulfosäure angesprochen werden konnte. Es glich der wasserlöslichen Säure des sulfurierten Olivenöls in seiner Mischbarkeit mit Wasser, im Schäumen der wässerigen Lösungen beim Schütteln, in der Aussalzbarkeit durch Kochsalz oder verdünnte Mineralsäuren. Auch wurde keine der beiden Säuren beim Kochen mit konzentrierter Alkalilauge zersetzt. Nur darin unterschieden sich diese zwei Produkte, daß die synthetische Sulfosäure mit Salzsäure, auch beim Erhitzen auf 150°C im Rohr, keine Schwefelsäure abspaltet, während das die Säure des Türkischrotöles (des mit Schwefelsäure behandelten Olivenöles) leicht tut.

Daraus folgern Benedikt und Ulzer mit Recht, daß die Sulfosäure aus Türkischrotöl keine echte Sulfosäure sein könne, sondern ein Schwefelsäureester, der sich auch in seinen Eigenschaften analog der Äthylschwefelsäure verhält.

Nach den bisher angeführten Arbeiten soll das Triolein vollständig in Glycerin und freie Ölsäure zerfallen.

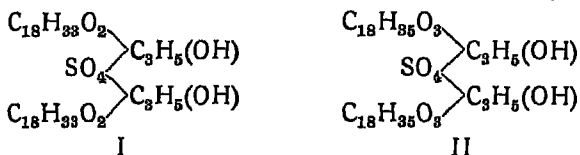
---

1) Müller-Jakobs, Dinglers polyt. J. 229, 544; 251, 499, 547; 253, 473; 254, 302. — 2) A. Saytzeff, J. f. prakt. Chem. 35, 369. — 3) Sabanejeff, Berl. Ber. 19, 239. — 4) Benedikt und Ulzer, Ztschr. d. chem. Ind. 1887, 298.

Liechti und Suida[1]), sowie Geitel[2]) halten die Zersetzung für nicht so veitgehend.

Die erstgenannten Forscher nehmen an, daß aus einem Molekül Triolein ınter Abspaltung von zwei Molekülen Ölsäure Monolein entsteht. Zwei Moleküle lieses Monoleins bilden dann mit Schwefelsäure einen Ester (s. d. Formel I),

$$\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 & \\ SO_4 & >C_3H_5(OH) \\ & >C_3H_5(OH) \\ C_{18}H_{33}O_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_{18}H_{35}O_3 & \\ SO_4 & >C_3H_5(OH) \\ & >C_3H_5(OH) \\ C_{18}H_{35}O_3 & \end{matrix}$$

I II

ler, nachdem ein Teil der H_2SO_4 die Ölsäure zu Oxystearinsäure umgewandelt hatte, n einen Oxystearinsäureglycerinester von der Formel II übergeht.

Sie begründen diese Formel namentlich damit, daß sie entgegen den Angaben 'rémys in der beim Waschen des rohen Türkischrotöles entstandenen schwefeläurehaltigen Unterlauge absolut kein Glycerin nachweisen konnten, und wollten ıre Ansicht über die Esterformel noch dadurch stützen, daß sie den Ester aus seinen Bestandteilen synthetisch darzustellen versuchten.

Geitel sucht seine ähnliche Auffassung durch umfangreiche stöchiometrische Rechnungen aus der Neutralisations- und der Jodzahl der bei der Säuerung entandenen Produkte, sowie durch die Nichtabspaltung von Glycerin zu begründen. .us einem Gemisch von 1 Mol. Triolein mit 5 Mol. H_2SO_4 wurden 4,9 g abgewogen, ıit konzentrierter Glaubersalzlösung durchgeschüttelt, dann Äther zugefügt und on neuem geschüttelt. In der Glaubersalzlösung konnte Geitel durch Oxydation ıit alkalischer $KMnO_4$-Lösung bei zwei Versuchen keine Oxalsäurebildung — also ıch keine Glycerinabscheidung — nachweisen.

Benedikt und Ulzer betrachten die Glycerinesterformel als ausgeschlossen, eil ein derartiger Körper neutral reagieren müßte, was nicht der Fall ist; ferner üßte er leicht verseifbar sein. Es gelingt jedoch nicht, diese Sulfosäure mit kochenen konzentrierten Alkalilaugen zu zersetzen. Ebenso ergaben die Glycerinbestimungen immer nur sehr geringe Mengen von Glycerin, die dem theoretischen Glyringehalt eines derartigen Esters keineswegs entsprachen.

Durch Herbigs Untersuchungen[3]) ist zunächst festgestellt worden, daß die enge der entwickelten SO_2, die nach der Theorie von Liechti und Suida (siehe ›en) entstehen müßte, nur etwa 1% der nach der Gleichung erforderlichen Menge trägt. — Aus den Resultaten von Herbigs Arbeit erscheinen hier ferner folgende ınkte von Bedeutung:

1. Bei der Einwirkung konzentrierter H_2SO_4 auf Olivenöl ergibt die genaue ntersuchung der sauren Waschwässer, daß die konzentrierte Säure verseifend ıf das Triglycerid einwirkt. Die Menge der zur Reaktion verbrauchten Schwefelure ist unter Umständen äquivalent derjenigen Menge Ölsäure, die zur Bildung ın Stearinschwefelsäure verbraucht wird. Es kann aber auch, je nach den Verchsbedingungen, eine größere Menge Ölsäure entstehen, die dann als freie Ölure vorhanden ist.

2. Das Glycerin, das durch Spaltung des Trioleins entsteht, ist in der Unterıge als freies Glycerin — weniger wahrscheinlich als Glycerinschwefelsäure — wesend.

1) Liechti und Suida, Dinglers polyt. J. 250, 543; 251, 547. — 2) Geitel, J. f. akt. Chem. 37, 53. — 3) Herbig, Färberzeitung 1902, H. 18; 1903, H. 16, S. 722, 23; 1904, H. 2 u. 3.

3. Die Untersuchung des von überschüssiger H_2SO_4 durch Waschen gereinigten und getrockneten sulfurierten Öles zeigt, daß auch bei vorsichtigstem Trocknen eine Zersetzung vor sich geht, wobei namentlich die Abspaltung von H_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 und die Bildung von Oxystearinsäure ins Auge zu fassen sind.

Fahrion[1]) weist darauf hin, daß bei Beurteilung von Türkischrotölen aus Olivenöl oft nicht berücksichtigt werde, daß dasselbe mindestens 10% gesättigte Fettsäuren, vorwiegend Pamitinsäure, enthalte, ferner noch 5% Linolsäure. Die erstere findet sich im Türkischrotöl als solche, soweit sie abgespalten wurde, wieder. Der Verlauf der Reaktion zwischen Linolsäure und Schwefelsäure ist noch unbekannt. Grün[2]) konstatierte hierbei die Bildung flüssiger gesättigter Verbindungen, die also vermutlich keine Oxystearinsäuren waren.

Die Ölsäure $CH_3(CH_2)_7—CH = CH—(CH_2)_7CO_2H$ kann nach Fahrion (l. c.) mit Schwefelsäure

a) mit der Carboxylgruppe,
b) mit der Doppelbindung,
c) mit beiden gleichzeitig in Reaktion treten.

Während a) ausschied, weil die Anhydridbildung nach Versuchen von Albitzky[3]) und Holde und Tacke[4]) unter gewöhnlichem Druck nicht von statten geht, wurde der Fall b) allgemein als maßgebend angenommen.

Fahrion hielt aber auf Grund einer Beobachtung von Dubovitz[5]) den Fall unter c) für den an erster Stelle zu betrachtenden.

Dubovitz nimmt bei der Acidifikation, die bei höherer Temperatur (über 100°) mit 3- bis 5proz. Schwefelsäure durchgeführt wird, an, daß 2 Mol Ölsäure mit 1 Mol Schwefelsäure sich vereinigen zu $C_{17}H_{34}(CO_2H)O \cdot SO_2 \cdot OC_{17}H_{34}(CO_2H)$. Fahrion hielt in Übereinstimmung mit Juillard[6]) die Säure für Oxystearostearinsäure, $OH \cdot C_{17}H_{34}COO \cdot C_{17}H_{34}COOH$; diese Estersäure ist in der Hydroxylgruppe noch sulfonierbar, und die so entstehende Oxystearostearinschwefelsäure, $SO_3H \cdot O \cdot C_{17}H_{34}COO \cdot C_{17}H_{34}COOH$, soll bei der Acidifikation das Primärprodukt sein.

Dadurch wird die Beobachtung von Dubovitz verständlich, daß bei Einwirkung von Wasser die doppelte Ausbeute an Oxystearinsäure erfolgt:

$$C_{36}H_{70}SO_8 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,C_{18}H_{36}O_3\,.$$

Daß die Schwefelsäure fähig ist, gleichzeitig mit der Doppelbindung und der Carboxylgruppe die Ölsäure zu reagieren, glaubte Fahrion auch aus der Bildung von Stearolacton, $C_{18}H_{34}O_2$, Schmelzp. 51°, folgern zu können, einem 1,4-Stearolacton, das bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Ölsäure bei 80° entsteht.

Hiergegen wendet Herbig ein, daß beim Sulfurieren im Türkischrotölprozeß diese Temperaturen sorgfältig vermieden werden, doch ist hierzu zu bemerken, daß bei der Acidifikation solche Temperaturen erreicht und überschritten werden.

Fahrion faßt im Ergänzungswerk zu Muspratt (Erster Halbband, S. 195) die bezüglich des Chemismus der Fettspaltung zu stellenden Fragen wie folgt:

a) Zerfallen die Triglyceride direkt in Glycerin und Fettsäuren oder ist die Spaltung eine stufenweise, so daß die Zwischenprodukte Di- und Monoglyceride entstehen?

b) Werden die Fettsäuren mit verschiedenem Molekulargewicht gleichzeitig oder nacheinander frei?

---

1) Fahrion, Seifenfabrikant 1915, 365. — 2) Grün, Habilitationsschrift, Zürich 1908. — 3) Albitzky, Centralbl. 1899, 1, 1070. — 4) Holde und Tacke, Ber. 1920, 1898. — 5) Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1908, 728. — 6) Juillard, Arch. des Sciences phys. et nat. 1890, **24**, 134; Bull. soc. chim. 1894 (3), **11**, 280.

c) Werden gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, z. B. Stearin- und Ölsäure, gleichzeitig oder nacheinander frei?

Die Frage a) ist z. B. bei der Autoklavenverseifung und dem Krebitzverfahren von J. Kellner[1]) in dem Sinne entschieden, daß die Fettspaltung durchweg eine stufenweise sei.

Grün und Corelli haben gezeigt[2]), daß auch die Schwefelsäurespaltung stufenweise verläuft. Weiterhin hat Grün[3]) durch Behandeln von Tristearin mit alkoholischer Schwefelsäure Stearinsäureäthylester neben Mono- und Distearin erhalten, danach geht also im sauren Medium die Alkoholyse stufenweise vor sich.

Zur Frage b) haben Connstein, Hoyer und Wartenberg[4]) sich in dem Sinne geäußert, daß bei der fermentativen Spaltung die hochmolekularen vor den niedrigmolekularen Fettsäuren abgespalten werden (ohne eingehendes Beweismaterial), andererseits kam Stiepel[5]) zu dem Ergebnis, daß bei einer partiellen Spaltung des Palmkernöls eine Differenzierung der Fettsäuren nicht stattfindet.

Thum[6]) hat zur Frage c) eine Differenzierung nach gesättigten und ungesättigten Fettsäuren nicht feststellen können. Dagegen hat Fahrion[7]) aus einem sauren Tran bei der partiellen Spaltung Anhaltspunkte dafür gewonnen, daß die stark ungesättigte Tranfettsäure zuerst abgespalten wird.

Was nun den chemischen Vorgang bei der Acidifikation, also bei der Behandlung von Triglyceriden mit etwa 3 bis 12% Schwefelsäure anbelangt, so darf nach allen im vorstehenden angeführten Ergebnissen geschlossen werden, daß sich keine rein katalytische Reaktion vollzieht, in dem Sinne, daß etwa die Schwefelsäure durch ihre bloße Anwesenheit die Spaltung bewirkt.

Es treten zweifellos primär sulfurierte Produkte auf, die nach Saytzeff und Babanejeff als Sulfoxystearinsäure, nach Benedikt-Ulzer vom Typ der Äthylschwefelsäure, nach Herbig Stearinschwefelsäure, nach Fahrion Oxystearostearinschwefelsäure sein sollen.

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie sich sekundär beim Kochen mit Wasser schneller oder langsamer in Schwefelsäure, Ölsäure und Oxystearinsäure zersetzen. Das Auftreten wenn auch geringer Mengen schwefliger Säure deutet zwar nicht auf Bildung von Oxystearinsäure durch direkte Oxydation, vielmehr auf die Bildung kleiner oder größerer Mengen teerartiger, vielleicht sulfurierter Produkte. Diese sind also neben den obengenannten sulfurierten Verbindungen in der Reaktionsmasse vorhanden, wenn die acidifizierten Fette sodann zwecks weiterer Zerlegung und Waschung mit Wasser aufgekocht werden. Diese Bedingungen sind nun denen, die bei Anwendung der Kontaktspalter, deren Wirkung mit ihrem Gehalt an emulgierenden Sulfosäuren, mit dem langsamen Zerfall dieser Sulfosäuren und mit der Gegenwart von Schwefelsäure organisch zusammenhängt, herrschen, äußerst ähnlich, wenn man die gebildeten, ziemlich labilen sulfurierten Verbindungen nebst den teerartigen, vielleicht sulfurierten Substanzen als Kontaktspalter ansieht. Betrachtet man von diesem Standpunkt die oben wiedergegebene Tabelle von Lewkowitsch, so wird die Überzeugung geradezu zwingend, daß in diesen sulfurierten Verbindungen in der sauren wässerigen Phase Kontaktspalter vorliegen, wobei besonders die hochmolekulare Oxystearostearinschwefelsäure Fahrions in Betracht kommt.

---

1) J. Kellner, Chem.-Ztg. 33, 453, 661, 993. — 2) Grün und Corelli, Ztschr. f. angew. Chem. 25, 665 und 947. — 3) Grün, Chem. Umschau 1917, 24, 15. — 4) Connstein, Hoyer und Wartenberg, Berl. Ber. 35, 3988. — 5) Stiepel, Seifens.-Ztg. 31, 937; 36, 788. — 6) Thum, Ztschr. f. angew. Chem. 1890, 3, 482. — 7) Fahrion, Seifens.-Ztg. 1912, 39, 135.

Gestützt wird diese Anschauung noch durch ein Verfahren, das der Price's Patent Candle Co. unter D.R.P. 408417 (1925) geschützt ist (Herstellung von als Spaltmittel für Fette und Öle verwendbaren Sulfosäuren durch Behandlung von Destillationsrückständen, die bspw. 60 bis 30% freier Fettsäuren enthalten, mit 200% einer 95proz. Schwefelsäure bei 79°. 1% dieses Spalters zuzüglich 1% Schwefelsäure bewirken in kochendem Wasser eine weitgehende Spaltung des Fettansatzes).

Von dieser Betrachtungsweise aus stellt sich das ursprüngliche Twitchellverfahren, wie seine Abwandlungen mittels kernalkylierter oder arylierter aromatischer oder hydroaromatischer Sulfosäuren als die organische mildere Weiterentwicklung der alten Schwefelsäurespaltung dar[1]).

2. Die Ausführung der Spaltung.

Die Apparatur der „sauren Spaltung" ist die gleiche wie beim sog. „gemischten Verfahren". Sie soll daher erst bei Beschreibung dieser heute bedeutsameren Fabrikationsmethode eingehender beschrieben werden[2]).

Vorreinigung der Fette.

Die sauren Neutralfette, welche zur Stearinfabrikation verwendet werden, besonders die vegetabilischen Fette und Knochenfett, weniger die tierischen Talge, enthalten oft Verunreinigungen, teils mechanisch beigemengt oder gelöst, teils chemisch gebunden als Seifen. Da diese Verunreinigungen Verluste an konzentrierter Schwefelsäure und Schwierigkeiten durch Schäumen bei dem der Acidifikation vorangehenden Trockenprozesse verursachen, so ist es unbedingt nötig, das Neutralfett vorher einer Läuterung zu unterziehen. Zu diesem Behufe wird das zuerst zur Abscheidung grober Verunreinigungen geschmolzene Fett, wie es bei der Autoklavenspaltung auf S. 13ff. beschrieben wurde, gereinigt, oder man kocht es 1 Stunde lang mit einer schwachen Schwefelsäure, läßt absitzen und wäscht nochmals mit Wasser („süße" Wäsche) 1 Stunde zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure. Dieses letztere Verfahren ergibt jedoch manchmal starke Emulsionen, so daß man zuweilen nur $^2/_3$ des Fettes sofort der weiteren Verarbeitung unterziehen kann, während $^1/_3$ als Emulsion zurückbleibt, die erst durch nochmaliges Aufkochen getrennt werden kann.

Trocknung der Fette.

Nach dem Waschen läßt man das Fett zur Erzielung einer möglichst vollkommenen Abscheidung des Wassers 3 bis 5 Stunden ruhen, ehe man letzteres abläßt, und pumpt es hierauf, sofern es der Acidifikation unterworfen werden soll, in die Trockengefäße, in denen es durch indirekten Dampf auf 115 bis 120° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten wird, bis die Schaumblasen auf der Oberfläche verschwunden sind. Das Fett höher als 120° zu erhitzen, ist nicht ratsam, da in diesem Falle Zersetzungen eintreten können (vgl. Bd. I, S. 188), die eine Minderausbeute an Glycerin und Fettsäure verursachen. Auch Vakuumtrockengefäße sind gebräuchlich.

Die Säuerung.

Man läßt hierauf das Fett in die Säuerungsbottiche ab, in welchen es bei einer Temperatur von 80 bis 120° längere oder kürzere Zeit[3]) der Einwirkung der Schwefelsäure unter inniger Mischung mit derselben ausgesetzt wird.

1) Siehe auch F. Goldschmidt, Zur Theorie der Twitchell-Spaltung. Seifens.-Ztg. 1912, 845. — 2) S. 196ff. — 3) Vgl. folgende Seite.

Aus den Säuerungsgefäßen wird die Masse, deren anfangs braune Farbe in 'iolett und schließlich in Schwarz übergeht, in kochendes Wasser abgelassen und ıehrere Male mit Wasser zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure aus-'ewaschen.

Nach dieser erstmaligen Behandlung sind bis zu ca. 95% Fettsäure gespalten.)iese Fettsäure wird der Destillation zugeführt, und der in der Destillationsblase urückbleibende Rest, der sog. Teer (vgl. S. 249), wird einer nochmaligen Säuerung .nd darauf folgenden Destillation unterworfen.

Die Produkte der sauren Verseifung.

Ein schwerer Nachteil des „sauren" Verfahrens ist die dunkle Farbe des ₹ohglycerins und dessen hoher Gehalt an organischen und anorganischen Vernreinigungen, der zu Schwierigkeiten bei der Reinigung des Glycerins führt.)as Glycerinwasser des sauren Spaltungsprozesses ist selbstverständlich schwefelauer, es muß daher sorgfältig neutralisiert werden und ist stark verdünnt, so daß ɜine Verarbeitung auf Rohglycerin ziemlich bedeutende Kosten verursacht. Die lerstellung von sog. „raffiniertem Glycerin" (vgl. S. 142), d. h. durch Knochenohle oder Entfärbungspulver entfärbtem Glycerin, aus diesem Rohmaterial ist nmöglich, da die Farbe wohl heller, aber nie rein weiß wird, und der unangenehme ieruch des Acidifikationsglycerins nicht entfernt werden kann.

Die Fettsäuren der sauren Verseifung lassen sich ohne Destillation nicht auf tearin verarbeiten, weil sie undestilliert immer ein schmutziggraues Aussehen ɜhalten. Dies ist auch bei ganz hellen Fetten, wie gutem Rindertalg oder Preßılg, der Fall, da die Schwefelsäure auf die in jedem Fette vorhandenen Zellbestand-ile unter teilweiser Verkohlung zerstörend einwirkt. Die fein verteilte Kohle ßt sich nicht durch Waschen allein aus der Fettsäure entfernen[1]).

II. Das gemischte Verfahren (Acidifikation der Saponifikatfettsäuren).

1. Allgemeines.

Die im vorigen Abschnitt erwähnten Übelstände veranlaßten zur Einführung :s sog. „gemischten Verfahrens", bei dem die Fette zuerst im Autoklaven ler nach Twitchell gespalten, und die erhaltenen Fettsäuren dann erst acifiziert werden. Hierdurch kann man die Vorteile beider Verfahren ausnützen. ne ihre sämtlichen Nachteile mit in Kauf nehmen zu müssen. Man erhält helles ıponifikatglycerin mit einem geringen Gehalte an Verunreinigungen, das i einer Konzentration von 28° Bé bereits eine Handelsware bildet, außerdem er sich auch gut raffinieren läßt (vgl. S. 128). Durch die der Autoklaven- oder /itchellspaltung folgende Acidifikation wird das nach der Spaltung noch in der ttsäure verbleibende restliche Neutralfett zum Teile gespalten, so daß r Destillation eine Fettsäure gelangt, welche noch weniger Neutralfett enthält die Fettsäure der sauren Spaltung. (Reine Fette, z. B. weißen Talg, kann man t derselben Anlage auch ohne Acidifikation und Destillation direkt verarbeiten.)

Zur Durchführung des gemischten Verfahrens werden die Neutralfette bis zu em Gehalte von ca. 95% Fettsäure gespalten, hierauf beim Autoklavenfahren die Seifen in gewöhnlicher Weise zersetzt, die Schwefelsäure ausgewaschen

1) Vgl. auch S. 187 f. über die Versuche von Bock und von Petit zur Umgehung Destillation.

und die bei 120° oder im Vakuum getrocknete Fettsäure der Acidifikation mit 3 bis 5% Schwefelsäure unterworfen. Je nach der Art der verwendeten Apparate dauert die Säuerung 20 Minuten bis 2 Stunden.

Durch die der Autoklavenspaltung folgende Acidifikation erhält man eine nahezu neutralfettfreie, gut krystallisierende Fettsäure, welche allerdings ihrer dunklen Farbe wegen immer destilliert werden muß. Die Fettsäure gibt nach der Destillation bei passender Mischung von vegetabilischen und animalischen Fettsäuren in der Kaltpresse das Olein leicht ab und liefert dabei ein als Kerzenmaterial sehr geeignetes Stearin.

Der Gehalt an festen Fettsäuren steigt durch Bildung von Stearolacton und Isoölsäure, je nach der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, um 2 bis 15%, wodurch die Ausbeute an „Stearin" bedeutend erhöht wird[1]).

Nach A. Haller[2]) wurden bei der „Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon" folgende Betriebsausbeuten festgestellt:

	Bei Saponifikation	Bei gemischtem Verfahren
Stearin	50 bis 52%	60 bis 62%
Olein	43 „ 45%	32 „ 30%
Glycerin	10%	8%

Fettsäure, welche nur wenig oder gar kein Neutralfett enthält, destilliert besser als eine solche mit 4 bis 6% Neutralfett. Da sie durch die Behandlung mit Schwefelsäure auch in ganz erheblichem Maße von organischen Verunreinigungen befreit wird, welche teilweise in den sog. Acidifikationsgoudron übergehen, teilweise verkohlen und durch das Auskochen mit Wasser ausgewaschen werden, so gelangt eine erheblich reinere Fettsäure zur Destillation als nach der Spaltung im Autoklaven allein. Die Acidifikation bietet daher u. U. gegenüber der reinen Saponifikation den weiteren Vorteil, daß man infolge des geringen Gehaltes an Neutralfett und an Verunreinigungen verhältnismäßig größere Mengen Fettsäure in die Destillationsblase nachfüllen kann, bis man wegen Anreicherung des Neutralfettes und der Verunreinigungen die Destillation unterbrechen und den Rückstand ablassen muß. Man kann also ein größeres Quantum in einer Operation destillieren als bei Verarbeitung von Saponifikatfettsäure.

Zur Erzielung einer von Unverseifbarem freien Fettsäure muß man die Destillation dann abbrechen, wenn der Neutralfettgehalt des Blaseninhaltes zu hoch gestiegen ist[3]). Selbstverständlich enthält der Blasenrückstand dann auch noch große Mengen Fettsäure, welche natürlich ebensowenig wie das Neutralfett als Abfall verworfen werden dürfen, wenn man rationell arbeiten will. Auch ist dieser Rückstand, Teer genannt, viel zu dünnflüssig, um für die Hauptkonsumenten der Destillationsrückstände verwendbar zu sein, erfordert also schon aus diesem Grunde eine Weiterbehandlung. Man entleert die Blase daher schon zu einem Zeitpunkte, zu dem ihr Inhalt einen empirischen Gehalt an Neutralfett enthält und unterwirft diesen Teer nochmals der Acidifikation mit 3 bis 5% Schwefelsäure oder der Spaltung (vgl. S. 187). Dadurch wird wieder das vorhandene Neutralfett gespalten, die etwa im Teer angereicherten anorganischen Stoffe ausgewaschen

1) Vgl. auch F. Kaßler, „Zur Destillation der Fettsäuren". Seifens.-Ztg. 1902, **29**, 329, 349. Daselbst sind die Vorteile der Acidifikation unter Beibringung von Zahlenmaterial erörtert und werden Angaben über den Gehalt der destillierten Fettsäuren an Isoölsäure und Oxystearinsäure mitgeteilt. Ferner sei hingewiesen auf eine vergleichende Kalkulation betr. Herstellung von Saponifikatstearin und Destillationsstearin, welche sich in Fischers Jahresbericht 1895, **41**, 1063 findet. — 2) A. Haller, Les industries chimiques et pharmaceutiques. Paris 1903, II, 368. — 3) Vgl. F. Kaßler, Chem. Rev. 1903, **10**, 51.

und die ebenfalls angereicherten organischen Verunreinigungen größtenteils zerstört; sie gehen teils in den Goudron der Acidifikation über, teils werden sie verkohlt.

Dickflüssiger Teer schäumt leicht beim Trockenprozesse vor der Säuerung; er kann deshalb mit noch nicht gesäuerter, aus dem Saponifikationsbetriebe kommender Fettsäure verdünnt und dann erst mit dieser zusammen getrocknet und acidifiziert werden. Der gesäuerte Teer wird dann nochmals destilliert.

2. Die Apparatur zur Acidifikation.

Für die saure Spaltung der Neutralfette und für die Acidifikation der Autoklaven- oder Twitchellfettsäuren werden die gleichen Apparate verwendet. Die folgende Beschreibung hat daher für beide Fabrikationsverfahren Gültigkeit.

α) Die Trockengefäße.

Sorgfältige Trocknung des Neutralfettes bzw. der Saponifikatfettsäuren vor der Acidifikation ist unumgänglich nötig, da ein, wenn auch geringer Wassergehalt des Fettes die Schwefelsäure verdünnt und hierdurch weniger wirksam macht.

Ob man in verbleiten Holz- oder Eisenbottichen oder in Kupfergefäßen trocknet, ist für das Resultat selbst gleichgültig. Keinesfalls darf man jedoch Holzbottiche ohne Bleifutter verwenden, da diese austrocknen und sehr rasch undicht werden. Unverbleite Gefäße aus Schmiedeeisen sind gleichfalls zu verwerfen, gußeiserne verwendbar. Kupfergefäße sind zwar etwas teurer als Eisenbottiche mit Bleifutter, aber bedeutend leichter und haltbarer. Das Blei wird nämlich bei der hohen Temperatur von ca. 120° merklich in Mitleidenschaft gezogen[1]). Zuerst von Pastrovich[2]) ist als gut fettsäurebeständiges Material Aluminium empfohlen worden, das sich auch durch seine Leichtigkeit auszeichnet. Gegen mechanische Schädigungen ist es nicht besonders widerstandsfähig.

Oft sind rechteckige Gefäße den runden dort vorzuziehen, wo der verfügbare Raum ausgenützt werden soll. Die Bottiche müssen hoch sein, da die wasserhaltigen Materialien immer ein wenig schäumen und deshalb Platz zum Steigen haben müssen. Besonders wichtig ist dies bei dem zähflüssigen Destillationsteer, da dieser besondere Neigung zum Schäumen und Steigen zeigt.

Die Gefäße erhalten durchweg Thermometer und einen Ablaßhahn, um sie bei den periodischen Reinigungen vollständig entleeren zu können. Ein zweiter Ablaßhahn dient zum Ablassen der Fettsäure in die Acidifikationsgefäße. Dieser zweite Hahn findet seinen Platz 10 bis 15 cm oberhalb des Bodens, damit etwaige feste Verunreinigungen des Materials sich darunter absetzen können und

---

1) Über die Widerstandsfähigkeit von Metallen gegen Fettsäuren, in Betriebs-Autoklaven untersucht, berichteten Marazza-Mangold, Stearinindustrie, Weimar 1896, nach einmonatlicher Versuchsdauer:

	% Gewichtsabnahme
Zink	100
Schmiedeeisen	87
Blei	6
Stahl	6
Zinn	4,8
Bronze	0,3
Gußeisen, weiß	0,0
Kupfer	0,2 bis 0,1 (vgl. auch S. 238).

2) Chem. Rev. 1902, 9, 278.

nicht durch den Hahn in die Säuerungsgefäße gelangen. Diese Schmutzteile würden andernfalls Schwefelsäure verbrauchen und ihre Einwirkung auf das Fett beeinträchtigen. Auch wird der Fettablaßhahn geschont, da sich nicht so leicht Schmutzteile, die Anlaß zu Undichtigkeiten geben können, in ihm festsetzen.

Die Trocknung der Fettsäuren wird mit indirektem Dampfe vorgenommen. Für die Heizschlangen werden als Material vielfach gezogene Kupferrohre verwendet. Rohre aus Hartblei sind oft zu schwer und stellen deshalb zu große Ansprüche an die Fundamente bzw. Träger, auf welchen die Gefäße ruhen, ohne besondere Vorteile gegenüber Kupferrohren zu bieten.

Die Weite der Schlangen wechselt je nach den Betrieben. Viele Fabriken verwenden bei verhältnismäßig kleinem Lumen der Dampfzuleitung sehr weite Rohre, um die Heizfläche zu vergrößern. Dabei geht jedoch durch die Expansion des Dampfes beim Ausströmen aus dem engen Ventil in die weite Heizschlange viel Wärme verloren. Außerdem treten infolge der dadurch veranlaßten starken Kondensation Schläge auf, welche nicht nur die Rohrleitung erschüttern und hierdurch Anlaß zu Undichtigkeiten geben, sondern auch auf die Fundamente schädigend einwirken. Es ist entschieden vorteilhafter, ein Rohr von der lichten Weite der Dampfzuführung zu verwenden und zur Erzielung einer ebenso großen Heizfläche, wie sie weite Rohre bieten, die Schlange entsprechend länger zu machen.

Man verwendet flache, am Boden des Gefäßes liegende Schlangen, deren Windungen in einer Ebene spiralförmig nebeneinander laufen, oder solche, bei denen die Windungen in einigen Gängen übereinander mit gleichem Windungsdurchmesser liegen und bis zu einem Viertel oder der Hälfte der Bottichhöhe ansteigen. Die ersteren haben den Vorteil, daß sie die ganze Flüssigkeitssäule gleichmäßig erwärmen, während die nach Art der Kühlschlangen gebauten, ansteigenden Schlangen in ihrer Mitte eine Zone schwächerer Heizwirkung haben. Hierdurch wird die Trocknung naturgemäß ein wenig verzögert. Dagegen bietet aber das erste System einen anderen möglichen Nachteil; beim Trocknen, besonders leimhaltiger Neutralfette (wie mancher Knochenfette) oder zähflüssiger Fettsäuren (Teerfettsäuren), wird hartnäckig Wasser zurückgehalten, welches plötzlich infolge von Siedeverzug die ganze Masse zum Steigen bringt, so daß der Inhalt über den Rand steigt, wodurch, abgesehen von der Verunreinigung des Arbeitsraumes und den Fettverlusten, auch große Gefahr für das Bedienungspersonal entsteht. Bei den in steigenden Windungen gebauten Schlangen kommt ein Übersteigen kaum vor, besonders wenn ihr Windungsdurchmesser kleiner gewählt wird als der der Trockengefäße selbst. Wenn der Durchmesser einer solchen Schlange ca. drei Viertel der Bottichfläche beträgt, und außerdem innerhalb der Windungen noch ein freier ungeheizter Raum vorhanden ist, so entstehen in der Flüssigkeit beim Erwärmen Strömungen, welche nach Versuchen des Erstverfassers das Übersteigen verhindern. Das an der Schlange erwärmte Fett steigt in die Höhe, während von unten das kältere Fett zuströmt, so daß infolge der fortwährenden Zirkulation der Masse Siedeverzug vermieden und dadurch das Übersteigen des Fettes hintangehalten wird. Der Trockenprozeß geht gleichmäßig und ohne wesentliche Verzögerung vor sich, ein Steigen oder gar Überschäumen der Masse ist selbst dann nicht zu beobachten, wenn sehr zähflüssiger Teer getrocknet wird, der bei Verwendung flacher Schlangen immer überschäumt, wenn er nicht einen erheblichen Zusatz von frischer Fettsäure erhält. Deshalb empfiehlt Rosauer, für Teertrocknung nur ansteigende Schlangen zu benutzen.

β) Reservoire und Verteiler für Schwefelsäure.

Nach der Anzahl der Gefäße für die Acidifikation richtet sich die Konstruktion der Vorratsgefäße für Schwefelsäure. Man verwendet mit Blei ausgekleidete Gefäße oder solche aus Gußeisen und, soweit es sich um die Aufbewahrung konzentrierter Säure handelt, solche aus Schmiedeeisen.

Ist nur ein Säuerungsapparat mit Schwefelsäure zu versorgen, so genügt ein Meßreservoir für die Säure, welches gerade so groß gewählt wird, daß es für die Fettmenge berechnete Menge Schwefelsäure faßt. Dasselbe wird mit Hilfe eines Montejus, welches ebenfalls nicht mehr als die zu einer Charge nötige Säuremenge enthält, gefüllt.

Komplizierter gestaltet sich die Anlage, wenn der Säuerungsprozeß in mehreren Apparaten gleichzeitig vorgenommen werden soll, da die Verteilung der Säure auf die einzelnen Apparate zu gleicher Zeit und in gleichen Mengen erfolgen muß. Die Verwendung von Hähnen bzw. Ventilen für konzentrierte Schwefelsäure ist möglichst zu vermeiden, weil dieselben keine genügende Sicherheit gegen Undichtigkeit bieten, und die gewöhnlichen Materialien, welche zur Herstellung der Armaturen gebraucht werden, teils von der Säure angegriffen werden und sich festsetzen, teils zerbrechlich sind. Gußeiserne und Hartgummihähne, sowie solche aus Hartblei setzen sich leicht fest und können dann nur durch Klopfen wieder freigemacht werden. Hierbei kommt es häufig vor, daß sie brechen; die dann ausfließende Säure bildet eine große Gefahr für das bedienende Personal. Hähne aus

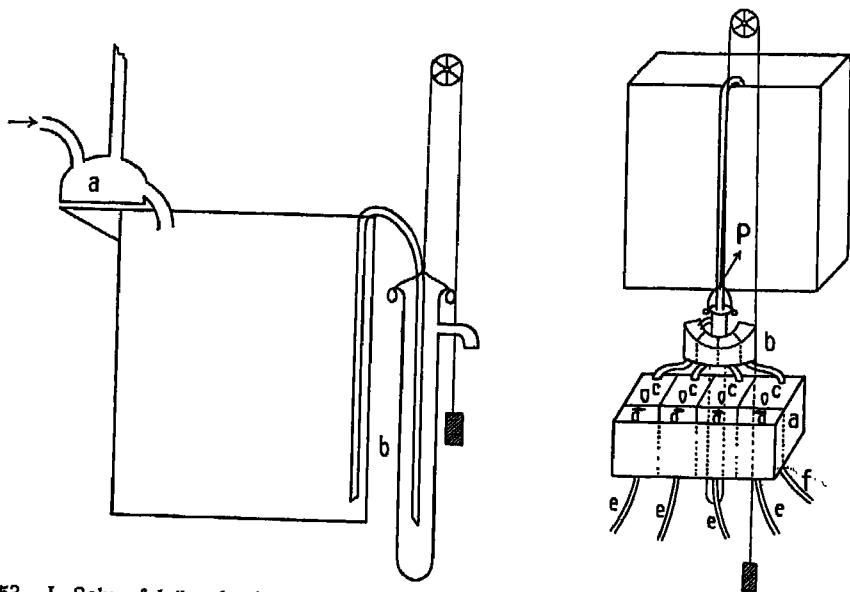



Fig. 53. I. Schwefelsäurekasten mit Hebersystem. II. Schwefelsäureverteilungsanlage.

Steinzeug wären zwar brauchbar, können aber gleichfalls nicht empfohlen werden, da sie bei ungeschickter Behandlung sehr leicht brechen. Auf die bekannten Armaturen aus säurefestem Eisen und aus Bronze sei verwiesen.

Auch haben sich bewegliche Heber bewährt, die, unter Vermeidung aller Schliffteile, welche sich festsetzen könnten, aus Weichblei hergestellt werden, daher nicht zerbrechlich und unbedingt betriebssicher sind. Die Vorratsgefäße brauchen am Boden keine Öffnung zu haben, da sie durch den Heber von oben entleert werden (Fig. 53). Bei den Teilen dieses Apparates, bei welchem eine Entleerung durch den Boden nicht zu vermeiden ist, wie z. B. bei den Verteilergefäßen für die Säuerungsapparate, ist ein in das weiche Blei des Bodens sehr leicht einzutreibender Bleistopfen gleichfalls den Hähnen vorzuziehen. Es ist dabei nicht zu befürchten, daß die Öffnung mit der Zeit zu groß werde, da das Blei des Bodens auf Gußeisen oder Holz ruht, und an die Öffnung ein Bleirohr dicht angelötet ist. Diese Bleistopfen stellt man aus einem Stück Bleirohr her, in das ein gerade hineinpassender Holz- oder Eisenstab eingeschoben wird. Das obere Ende des Bleirohres

wird flach, das untere, als Verschluß dienende Ende, ein wenig konisch zusammengeklopft; diese Stopfen müssen so lang sein, daß sie aus der Flüssigkeit herausragen, damit der bedienende Arbeiter sich nicht mit der Schwefelsäure die Hände verletzt.

In der Praxis hat sich nach Rosauer der in Fig. 53, I und II skizzierte billige und sehr haltbare Apparat sehr gut bewährt; er ist folgendermaßen gebaut:

Als Vorratsgefäß für die Säure dient ein großer rechteckiger oder quadratischer Holzkasten mit Bleifutter und Deckel, welcher mit Hilfe eines Montejus mit der Säure gefüllt wird. Um Verspritzen der Säure zu vermeiden, wird dieselbe, bevor sie in den Säurekasten gelangt, durch einen Strahlregler geführt. Dieser besteht aus einem kleinen geschlossenen Kästchen aus Blei (Fig. 53, I a), in welches oben das Einlaufrohr einmündet, und das in der Nähe des Bodens an der Seite einen Ablauf in den Vorratsbehälter besitzt. Auf dem oberen Teil wird noch ein zweites Rohr als Luftabzug aufgesetzt. Hierdurch wird ein gefahrloses Einfüllen der Säure auch bei großem Überdruck ermöglicht, da der Druck durch das Abzugsrohr abgeleitet wird, und die Säure ohne Druck in den Vorratskasten fließt.

Der Vorratsbehälter hat in der Nähe des Bodens einen kurzen Ansatz aus Blei, dessen Ende aufgebogen und trichterförmig erweitert ist. In diesem wird ein Glasrohr als Flüssigkeitszeiger mit einem säurefesten Kitt befestigt. Hinter dem Glasrohr bringt man eine Skala mit Zentimeterteilung an, so daß man aus der Anzahl der Zentimeter und der bekannten Grundfläche des Behälters unter Zuhilfenahme des spezifischen Gewichts der Säure jederzeit die vorhandene sowie die jeweils entnommene Gewichtsmenge an Säure berechnen kann.

Die Entnahme der Säure aus diesem Kasten erfolgt durch ein bewegliches Hebersystem, das ständig gefüllt bleibt. Zu diesem Behufe hängt man in das Säuregefäß ein Bleirohr von entsprechender lichter Weite, dessen äußerer Schenkel länger ist als der innere. Der äußere Schenkel ragt in einen Bleizylinder, der oben offen, unten geschlossen ist und ungefähr 10 cm unterhalb seiner Oberkante einen kurzen rechtwinklig gebogenen Schnabelansatz aus engem Bleirohr trägt. Dieser Bleizylinder hängt an einem Drahtseil oder einer Kette, die über eine Rolle geführt ist, an der Decke oder einem Traggerüst und ist durch ein Gegengewicht ausbalanciert, so daß er leicht gehoben und gesenkt werden kann. Er ist ständig bis zum Überlaufrohr mit Säure gefüllt. Senkt man den Zylinder unter das Niveau der Säure im Innern des Vorratsbehälters, so tritt der Heber in Funktion und die Säure fließt aus dem Schnabelrohre des beweglichen Zylinders aus; hebt man den Zylinder wieder über das Niveau der Säure, so wird die Heberwirkung unterbrochen und der Ablauf der Säure hört auf.

Der Schnabelansatz des Zylinders (Fig. 53, II, *P*) kann in einen kleinen Verteiler aus Blei (Fig. 53, II, *b*) eingehängt werden, der tiefer als der Innenschenkel des Hebers liegen muß und der durch Scheidewände in ebenso viele Abteilungen geteilt ist, als Säuerungsgefäße gleichzeitig bedient werden sollen. Jede dieser Abteilungen steht über einer korrespondierenden Kammer eines Holzkastens mit Bleifutter (*c*). Diese Kammern fassen gerade die für ein Säuerungsgefäß berechnete Menge Schwefelsäure. Sollte durch Unachtsamkeit des Arbeiters mehr Säure in diese Meßkammern einfließen, so rinnt der Überschuß durch Überlaufschlitze (*d*) in eine Überlaufrinne und wird von dort durch eine Öffnung am Boden, an welche ein Bleirohr (*f*) angeschlossen ist, gefahrlos abgeleitet.

Am Boden der Meßkammern angelötete und durch Bleipfropfen verschließbare Bleirohre (*e*) führen die Säure in die einzelnen Acidifikationsapparate.

Arbeitsweise.

Während die zu verarbeitende Fettsäure getrocknet wird, werden durch Einhängen des beweglichen Hebers in die Kammern des Verteilers die einzelnen Meßkammern, die vorher durch ihre Stopfen verschlossen wurden, der Reihe nach bis zum Überlaufen gefüllt, und hierauf der Zylinder hochgeschoben und in dieser Stellung gesichert. Sobald die Säuerungsapparate mit Fett gefüllt, die Rührwerke in Gang gesetzt sind und die richtige Temperatur erreicht ist, werden die Stopfen aus den Meßkammern entfernt, so daß die Säure in dünnem Strahle oder in Form eines Regens, je nach der Form der Auslaufes der Rohre, in die Apparate fließt, wo sie durch das Rührwerk sofort mit dem Fette innig vermischt wird.

γ) Acidifikationsgefäße.

Die Gefäße, in welchen die Acidifikation vorgenommen wird, werden aus Gußeisen mit oder ohne Bleifutter ausgeführt. Die Apparate enthalten meistens geschlossene Dampfschlangen, welche jedoch in der Regel nur dazu gebraucht werden, um die Gefäße von Zeit zu Zeit mit heißem Wasser behufs Reinigung auszuwaschen. Eine besondere Erhitzung des zu verarbeitenden Materials im Apparate erübrigt sich nämlich, da es vorher auf eine Temperatur von ca. 110 bis 120° gebracht ist, die Säuerung aber gewöhnlich bei 80 bis 110° vorgenommen wird. Man läßt deshalb die Fettsäure bei in besonderen Trockengefäßen (vgl. S. 196) vorgetrockneten Fetten dabei mit einer Temperatur von ca. 120°

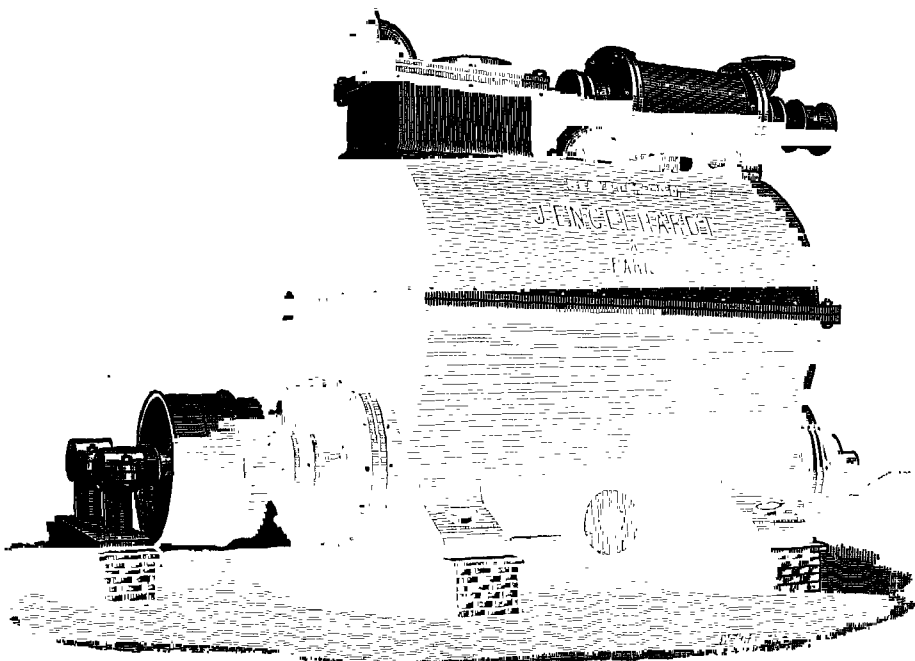
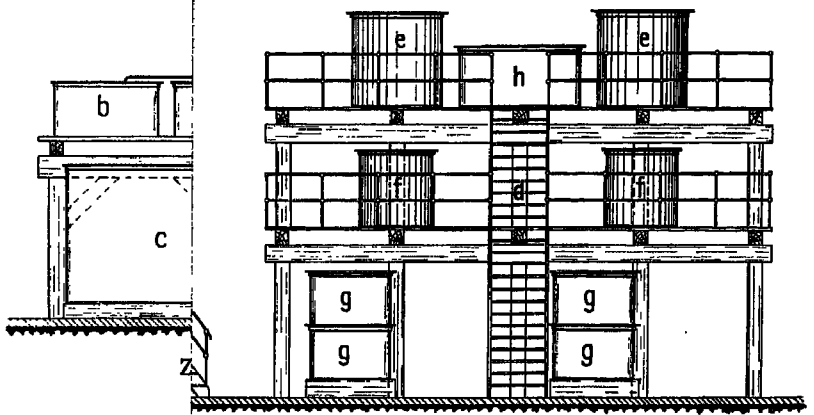



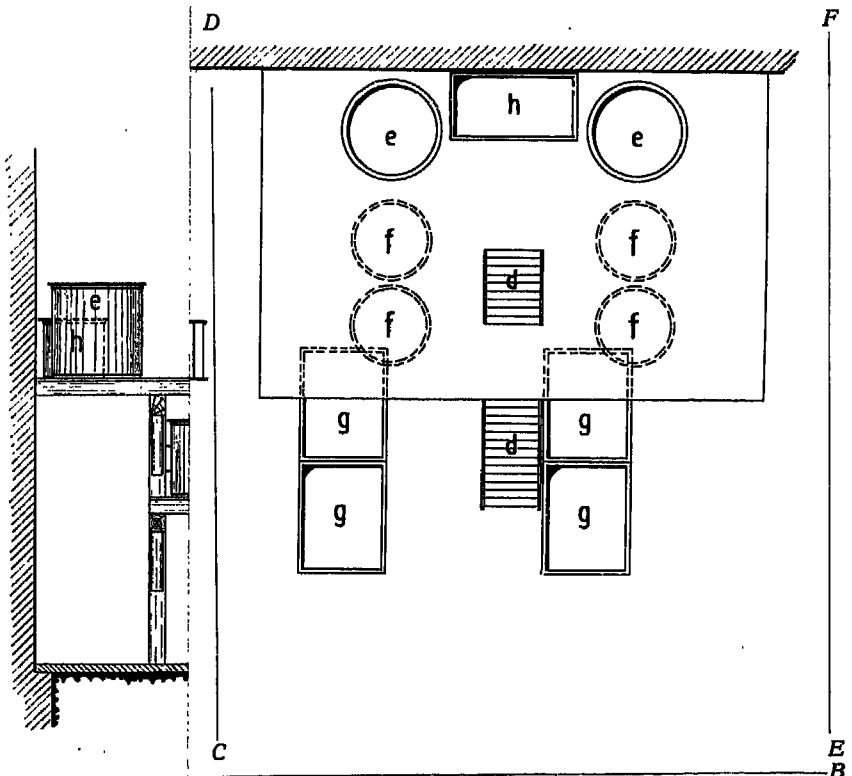
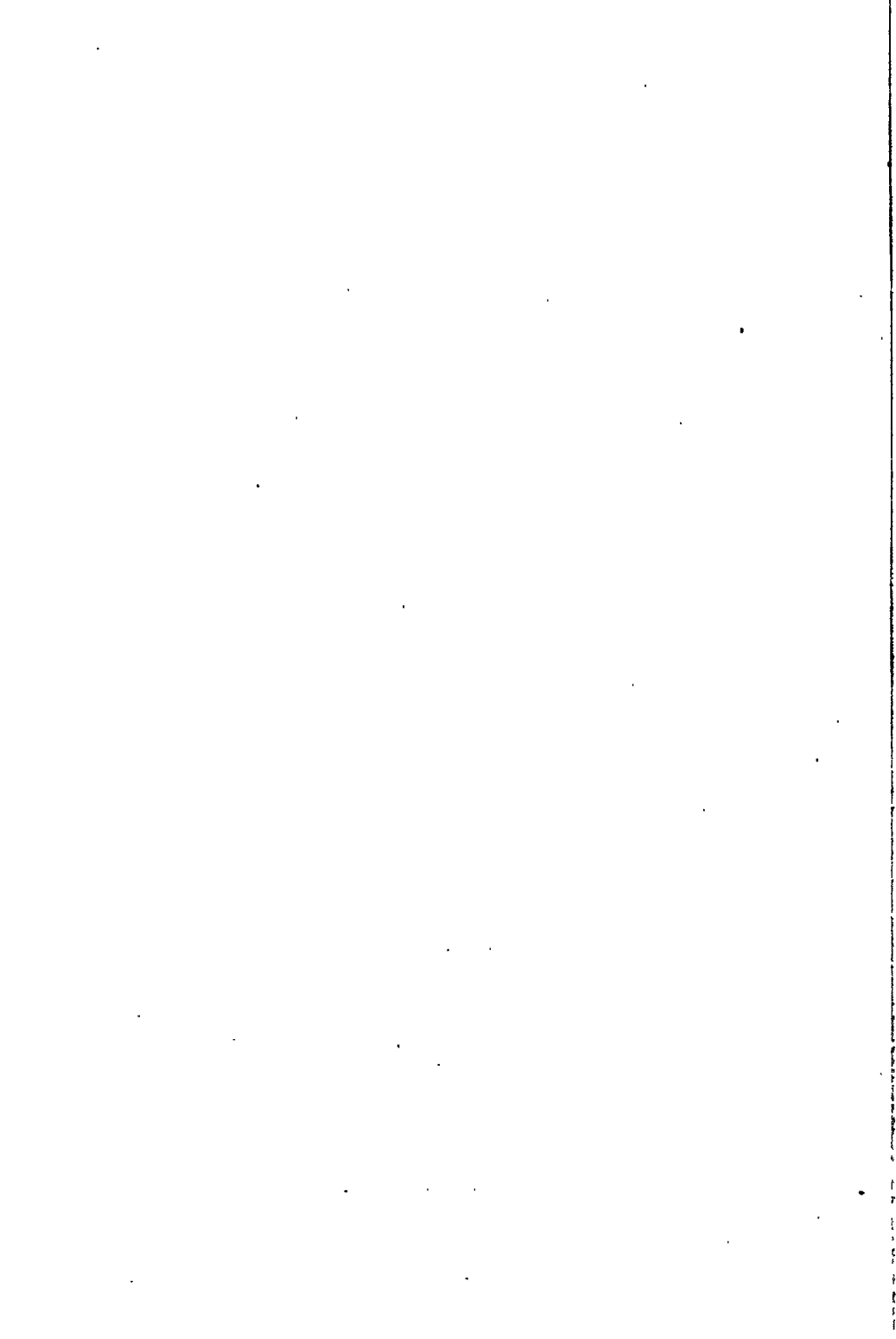
Fig. 54. Acidifikationsapparat von Julien Engelhardt in Paris-Neuilly.

die Apparate fließen, wo sie ziemlich rasch, wenn nötig, mit Hilfe des Rührwerkes, ıf die gewünschte Temperatur abkühlt. Der dann beginnende Zulauf der Schwefelure steigert die Temperatur ohnehin um 8 bis 10°, so daß eine weitere Erwärung oft überflüssig ist. Sogar bei mehrstündigem Rühren in den Apparaten ıkt die Temperatur, welche anfangs bis zu 120° und darüber zu steigen vermag, lten unter 90° C.

Das Ende der Acidifikation, bei welcher sich die Masse erst dunkel, dann violett, hließlich schwarz färbt, ist an den herausgenommenen, auf einer Glasplatte ıgsam erstarrenden Proben der Fettsäure zu erkennen, die eine schöne, strahlige ystallisation zeigen sollen und läßt sich auch analytisch verfolgen.

Einige Apparate, welche derzeit vielfach im Gebrauch sind und sich bewährt ben, mögen hier angeführt werden.

Fig. 54 zeigt den Apparat von Julien Engelhardt in Paris-Neuilly.

Acidifikation

nsicht nach *A—B*

00 kg in 24 Stunden.

Der Engelhardt-Apparat besteht aus einem aus zwei Teilen zusammengeschraubten, liegenden, ovalen Zylinder aus Gußeisen. Die untere Welle trägt im Innern des Apparats einen schraubenförmigen Rührer. Rechts oben ist der Einlauf für die Fettsäure und die Schwefelsäure, welche schon im Einfließen durch einen separaten Rührer, der durch Riemen angetrieben wird, innig gemischt werden. Links oben ist ein Dunstrohr zur Abführung des gebildeten Schwefligsäuregases, in der Mitte unten das Ablaßrohr für die acidifizierte Fettsäure angebracht.

Der Apparat wird mit je 1000 kg beschickt, welche bspw. ca. $^1/_2$ Stunde darin verbleiben, um dann unter fortwährendem Rühren in die Waschgefäße in kochendes Wasser abgelassen zu werden. Der Spalteffekt ist sehr gut, die Ausbeute an festen Fettsäuren ist infolge der innigen Mischung durch die intensive Rührung hoch und die Goudronbildung gering. Der Apparat hat aber einige Mängel, die allerdings seiner vielfachen Verwendung nicht im Wege stehen. Seine Reinigung beansprucht erhebliche Zeit, da er seinem ganzen Umfange nach verschraubt ist, ferner ist es schwierig, bei der hohen Temperatur und Tourenzahl und der Verwendung hochgrädiger Schwefelsäure die Stopfbüchsen der Rührwerke dauernd dicht zu halten. Zudem bedarf der Apparat starker Fundamentierung. Aus diesem Grunde verursacht seine Aufstellung in einer stufenförmigen Anlage [1]), bei welcher die Füllung von oben, die Entleerung nach unten automatisch erfolgt, nicht unerhebliche Kosten. Der Apparat ist vielfach bewährt und verbreitet.

Fig. 55. Acidifikationsapparat von Dr. Béla Lach in Wien.

Dr. Béla Lach in Wien verwandte einen Apparat, der ähnlich den zur Raffinierung von Petroleum und Paraffin benützten Agitatoren gebaut ist.

In einem zylindrischen, ausgebleiten Kessel mit konischem Boden (Fig. 55), in dessen Doppelmantel Dampf zirkulieren kann, und in welchen außerdem noch eine geschlossene Heizschlange aus Hartblei oder Kupfer eingebaut ist, ist ein stehendes Rührwerk [2]) angebracht. Unter dem Deckel des Agiteurs, welcher die Führung und den Antrieb für das Rührwerk trägt, ist eine kleine Schlange aus Blei mit abwärtsgerichteten Löchern befestigt, welche die Schwefelsäure in Form eines feinen Regens über das Fett verteilt. An der Spitze des konischen Bodens ist ein Vierweghahn angeschraubt, welcher einerseits zum Ablassen des Goudrons, andererseits zum Ablassen der Fettsäure dient; die dritte Öffnung des Hahnes steht mit einem Luftkompressor [3]) in Verbindung.

Ein zweiter ähnlich gebauter Apparat wird unter dem Acidifikator angebracht und dient zum Auswaschen der Schwefelsäure aus der acidifizierten Fettsäure.

Nach Lach [4]) ist die Arbeitsweise folgende: „Die vorgewärmte Fettsäure wird in den Säureagiteur gefüllt, hierauf der Luftkompressor in Tätigkeit gesetzt

1) Diese Art der Anlage ist am übersichtlichsten und sehr bequem zu bedienen (vgl. Fig. 56 [Tafel V]). — 2) Über Rührwerke vgl. Bd. I, S. 662 ff. — 3) Über Luftkompressoren vgl. Bd. I, S. 764 ff. — 4) Lach, Die Stearinfabrikation, S. 67. Halle a. S. 1908.

ıd gleichzeitig Dampf durch die Heizschlange geleitet, um die Masse auf die ɔtige Temperatur zu bringen. Ist eine Temperatur von 100° erreicht, so wird der uftkompressor[1]) etwas rascher angelassen, ebenso das Rührwerk in Tätigkeit :setzt, und hierauf aus dem Meßgefäße die nötige Schwefelsäure langsam zulaufen ːlassen, welche aus dem Bleirohr in Form eines feinen Regens in die heftig bewegte lüssigkeit fällt. Die Einwirkung der Schwefelsäure wird durch die Gegenwart ːr Luft kräftig unterstützt. Nachdem man das Rühren etwa 20 Minuten vorgenom-en hat, wird Dampf, Luft und Rührwerk abgestellt und das Ganze der Ruhe über-ssen. Nach einiger Zeit wird der gebildete Säuregoudron durch den Hahn ab-ːlassen, und hierauf die Fettsäure in das Waschgefäß gelassen, in welches man ɔrher eine genügende Menge Wasser gefüllt und vorgewärmt hat. Schon während e Fettsäure in das Waschgefäß eintritt, läßt man den Kompressor langsam Luft

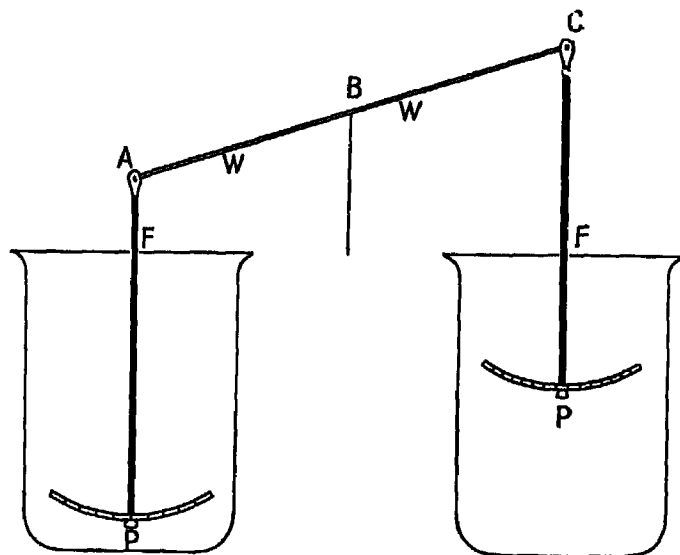



Fig. 57. Krückwerk mit Stampfbewegung.

dasselbe treiben und erzielt dadurch eine rasche und gründliche Auswaschung Schwefelsäure. Ist alle Fettsäure in dem Waschgefäß, stellt man nach 10 Mi-:en den Kompressor ab, zieht nach einiger Zeit das Säurewasser ab und wieder-t die Waschung noch ein- bis zweimal; schließlich wird nach Entfernung des amten Waschwassers in demselben Agiteur die Fettsäure trocken gedampft. :e geeignete Abzugsvorrichtung sorgt dafür, daß die schweflige Säure ohne Be-:igung der Arbeiter entfernt werden kann.

Dieser Apparat, welcher vielfach in der Industrie angewendet wird, ist prak-h und hat sich bewährt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fettsäure er gleichzeitiger Behandlung mit Luft hat gegenüber der üblichen Acidifizier-:hode den Vorteil einer bedeutend größeren Ausbeute an festen Fettsäuren ch Bildung größerer Mengen Oxysäuren, allerdings auf Kosten der Ge-ıtausbeute an Fettsäuren, da ein Teil derselben durch die stark oxydierende ·kung der Schwefelsäure in Gegenwart des Luftsauerstoffs zerstört wird[2]).

1) Über Luftkompressoren vgl. Bd. I, S. 764 ff. — 2) Über diesbezügliche Versuche Rosauer siehe S. 205.

Sehr gute Erfahrungen hat Rosauer mit den in Fig. 57 abgebildeten primitiven Krückwerken aus Gußeisen oder Phosphorbronze mit vertikaler Stampfbewegung und durchlochter Rührscheibe gemacht. Hierzu werden zylindrische, gußeiserne oder ausgebleite Gefäße ohne Heizschlange verwendet, in welche die Fettsäuren in bereits trockenem Zustande bei einer ein wenig oberhalb 110° liegenden Temperatur eingefüllt werden. Die Fettsäure hat dann, sobald der Apparat gefüllt ist, gerade die richtige Temperatur zur Säuerung.

Die Größe der Gefäße ist auf eine Füllung von 1000 kg berechnet, die Stampfwerke sind so konstruiert, daß je zwei starr miteinander verbunden sind. Während der Aufwärtsbewegung der einen Krücke wird also die andere abwärts bewegt, so daß nur ein Minimum an Kraft zum Betriebe erforderlich ist. Die Stampfwerke haben nur gerade eine solche Hubamplitude, daß sie einerseits bis in die Nähe des Bodens und andererseits bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen können, so daß ein Verspritzen der Fettsäuren vermieden wird. Trotz der geringen Tourenzahl von nur ca. 60 Touren pro Minute wird eine ruhige, aber intensive Durchmischung der Fettsäure mit der Schwefelsäure herbeigeführt.

Über jedem der Gefäße mündet aus dem auf S. 198 beschriebenen Schwefelsäureverteiler ein enges Bleirohr, welches oberhalb der Krücke befestigt ist und durch nach abwärts gerichtete Löcher die Säure in feinen Strahlen über die Masse verteilt.

Die Gefäße sind durch Deckel verschlossen, welche außer einem Mannloche, das gleichzeitig als Schauloch dient, einen Dunstabzug, zwei kurze Stutzen zum Einhängen eines Stabthermometers und zur Einführung der Säureleitung, sowie einen dritten größeren zur Füllung mit dem Fettmaterial erhalten.

Fig. 56 (Taf. V) zeigt eine einfache Acidifikationsanlage, mit welcher die Apparatur zur sauren Wäsche der Autoklavenfettsäuren (vgl. S. 195) im gleichen Raume vereinigt ist. Die Anlage steht auf Holzkonstruktion, deren Hölzer mit Chlorzink und Teer unter Druck imprägniert sind. Eine solche Anlage ist billiger, als eine mit Eisenkonstruktion aufgestellte. Sie ist aber weniger leicht zugänglich, da infolge der zahlreichen, bei Holzgerüsten nötigen Verspreizungen der Raum unter denselben nicht voll ausgenützt werden kann, während bei eisernen Gerüsten die darunter befindlichen Räume vollkommen frei und übersichtlich sind und als Lagerräume für Hilfsmaterialien, zur Aufstellung von Montejus u. dgl. Verwendung finden können.

Auf der linken Seite des Raumes sind die Gefäße für die Wäsche der Autoklavenfettsäuren, oberhalb zwischen diesen das Vorratsreservoir für die etwa zur Zersetzung der Zinkseifen oder Magnesiaseifen benötigte verdünnte Schwefelsäure aufgestellt, und zwar in zwei Etagen, während auf der rechten Seite die Anlage für die Acidifikation untergebracht ist; in der obersten Etage stehen zwei Trockengefäße und zwischen ihnen das Vorratsreservoir für konzentrierte Schwefelsäure, an dieses anschließend noch oberhalb der nächsten Etage der Meß- und Verteilerkasten für die Säure[1]), in der darunter befindlichen Etage die vier Gefäße für die Acidifikation, während die Bodenträger des oberen Stockwerkes zur Befestigung der Stampfwerke (Fig. 57) bis über die Säuerungsgefäße verlängert sind (siehe Ansicht nach *E* bis *F*).

In den beiden tieferliegenden Stockwerken sind je zwei Waschbottiche untergebracht, welche zur Waschung der acidifizierten Fettsäure dienen. Die Anlage leistet 30000 bis 40000 kg in 24 Stunden, je nach der Qualität des zu säuernden Fettes, und kann leicht durch Anbau von kleineren Seitenstützen an jeder Seite auf die doppelte bis dreifache Leistungsfähigkeit vergrößert werden, ohne daß hierbei der Betrieb wesentlich gestört wird.

3. Verlauf der Acidifikation.

Zur Spaltung von Neutralfett genügen je nach der Art der Fette $4^1/_2$ bis 5% Schwefelsäure, für technische Abfallfettsäuren auch 3%. Dabei muß (in den zuletzt beschriebenen Krückwerken) das Krücken 1 bis 2 Stunden ununterbrochen fortdauern.

1) In der Zeichnung fortgelassen, vgl. Fig. 53.

Tabelle 24. Einfluß des Rührens mit Gasen und mechanischen Rührwerken auf das Acidifikationsprodukt.

	Erstarrungspunkt	Gesamtausbeute an Fettsäuren	Jodzahl	Ölsäure[1])	Ölsäureabnahme[1] um	Acetylzahl	Konstante Ätherzahl[2])	Stearolacton	Acetylzahl des Lactons	Oxysäuren	Goudron
Vor der Behandlung	42,50°	—	50,60	56,18%	—	—	—	—	—	—	—
Nach der Behandlung unter Rühren mit Kohlensäure	42,50°	100%	35,32	39,21%	16,91%	33,05	5,38	2,71%	5,36	15,12%	Wenig, weich, größtenteils in Kalilauge löslich
Luft	43,00°	98%	30,00	33,31%	22,87%	37,46	6,53	3,29%	6,50	16,95%	Ziemlich viel, zäh, nach dem Lösen in Kalilauge ziemlich viel Kohlerückstand
trockener vorgewärmter Luft	43,25°	96%	29,51	32,76%	23,42%	35,95	7,01	3,53%	6,97	15,51%	Sehr viel, hart, körnig, nach dem Lösen in Kalilauge sehr viel kohliger Rückstand
Rührwerk	42,95°	101%	30,37	33,72%	22,46%	43,90	6,59	3,32%	6,56	20,63%	Wenig, weich, größtenteils löslich in Kalilauge

Tabelle 25. Zeitlicher Verlauf der Schwefelsäurewirkung bei der Acidifikation.

	Vorprobe	Sofort nach dem Einlaufen der Schwefelsäure	1 Stunde danach	2 Stunden danach	3 Stunden danach	4 Stunden danach	5 Stunden danach	6 Stunden danach
Erstarrungspunkt . . .	42,50°	42,80°	42,60°	42,85°	42,90°	43,00°	43,00°	42,95°
Jodzahl	50,60	38,32	34,15	32,76	31,66	30,65	30,25	30,02
Ölsäure	56,18%	42,54%	37,91%	36,37%	35,15%	34,03%	33,58%	33,33%
Ölsäure-Abnahme von Stunde zu Stunde[1])	—	13,64%	0,63%	1,54%	1,22%	1,12%	0,45%	0,25%

1) Aus der Jodzahl gefolgert. — 2) Siehe das Kapitel „Betriebskontrolle".

Stearine aus saponifizierten Fettsäuren, die nach Rosauer bei 120 bis 106° C im Krückwerk acidifiziert worden waren, hatten, ohne daß der Destillationsteer einer nochmaligen Säuerung unterworfen worden wäre, Jodzahlen zwischen 16 und 18, welche einem Ölsäuregehalt von 18 bis 20% entsprechen sollen, und die Ausbeute an Fettsäuren war nach Rosauer sehr befriedigend, es bildete sich kaum 0,1% Acidifikationsgoudron. Bei nochmaliger Säuerung des Destillationsteers stieg nach Rosauer der Isoölsäuregehalt des aus den Fettsäuren gewonnenen Primastearins bis zu 25%.

Rosauer[1]) hat die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen und bei Durchmischung der Fettsäuren und der Schwefelsäure mit Hilfe von verschiedenen Gasen und mit mechanischem Rührwerke, sowie auch den Einfluß der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure untersucht. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß das Durchmischen mit Luft wohl eine größere Ausbeute an festen Fettsäuren, aber eine Minderausbeute an Gesamtfettsäuren und in Verbindung damit eine bedeutende Vermehrung des Säureasphalts ergibt, wie aus Tabelle 24 hervorgeht[2]).

Die Tabelle 25 zeigt den Einfluß, welchen 5% Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 nach sechsstündiger Einwirkung bei einer Anfangstemperatur von 110° auf die Fettsäure ausübten. Da die Zahlen aus Laboratoriumsversuchen gewonnen sind, darf man die Resultate nicht ohne weiteres auf den Großbetrieb übertragen. Erfahrungsgemäß genügt es, die Einwirkung der Schwefelsäure auf 1 bis 2 Stunden zu beschränken, da die nach Ablauf dieser Zeit noch eintretende Bildung von Oxysäuren zu gering ist, um ihre Gewinnung rentabel scheinen zu lassen

Tabelle 26. Einfluß der Acidifikation auf die Zusammensetzung einer Fettsäure.

	Vor der Acidifizierung		Nach der Acidifizierung	
	Rohfett %	auf Reinfett berechnet %	Rohfett %	auf Reinfett berechnet %
Stearin- und Palmitinsäure . .	52,05	54,51	60,30	61,56
Ölsäure	28,52	29,81	23,48	23,97
Oxysäuren	0,98	1,02	1,74	1,78
γ-Stearolacton	1,50	1,61	9,18	9,37
Neutralfett	12,23	12,79	3,01	3,07
Unverseifbares	0,34	0,36	0,24	0,25
Wasser	3,37	—	1,70	—
Schmutz	0,97	—	0,35	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Eisenstein und Rosauer[3]) haben ferner Versuche angestellt über die Acidifikation einiger Klärfette. Aus den analytischen Daten wird die Einwirkung der Schwefelsäure deutlich ersichtlich. Diese Versuche wurden mit den zuletzt beschriebenen Krückwerken[4]) im Großbetriebe durchgeführt. Hier möge nur die letzte Tabelle wiedergegeben werden, in welcher die Verfasser die Mittelwerte aus vielen Analysen für die Zusammensetzung der Fettsäure vor und nach der Acidifikation zusammenstellen (Tabelle 26). Es ist nicht zu verkennen, daß die Zahlen nicht auf das eigentliche Rohfett, d. i. den Rohstoff der Spaltung umgerechnet werden können.

1) Rosauer, Österr. Chem.-Ztg. 1905, 8, 99. — 2) Siehe auch Bd. II, S. 718. — 3) Eisenstein und Rosauer, Chem. Rev. 1909, 4. — 4) Siehe S. 202.

4. Das Waschen der acidifizierten Fettsäuren.

Die Waschung soll die Schwefelsäure vollkommen und die suspendierten Verunreinigungen möglichst weitgehend aus den Fettsäuren entfernen, da die Schwefelsäure die Destillationsapparate angreift, und Verunreinigungen die Destillation erschweren.

Nach dem Säuern wird die Fettsäure aus den Acidifikationsapparaten in geeignete Waschgefäße, die mit offenen Dampfschlangen versehen sind, abgelassen, wobei die Rührwerke der Apparate fortwährend in Tätigkeit bleiben, um das Absetzen etwaiger kohliger Bestandteile zu verhindern, durch die der Ablaufhahn verstopft werden könnte.

Rührgebläse (vgl. Bd. I, S. 668ff.) sind in den Waschgefäßen zwar nicht zu empfehlen, befördern aber immerhin durch raschere und gründlichere Emulgierung mit dem Wasser sowohl den Spaltprozeß, als auch die Auswaschung der Schwefelsäure.

Die erste Waschung soll nach der Spaltung von Neutralfett 4 Stunden dauern, bei Fettsäuren, beim gemischten Verfahren, genügen 2 Stunden. Nach dieser Zeit wird der Dampf und das etwa vorhandene Rührgebläse abgestellt, und die Masse der Ruhe überlassen, damit bei Neutralfett das Glycerinwasser — bei Fettsäuren das Waschwasser — sich abscheiden kann. Das Glycerinwasser wird dem Glycerinbetriebe zugeführt, das glycerinfreie Waschwasser der Fettsäuren durch ein Separatorensystem und durch Klärgruben[1]) in die Kanalisation geleitet.

Sollten, was manchmal bei großem Eiweißgehalt der Fette vorkommt, Emulsionen entstehen, so werden Salz, Glaubersalz oder Aluminiumsulfat zur Trennung derselben angewendet[2]). Glaubersalz oder noch besser Magnesiumsulfat, sind nach H. Heller vorzuziehen, da die aus Kochsalz und Schwefelsäure entstehende Salzsäure zu starken Korrosionen des Bleibelages der Waschgefäße Anlaß gibt. Übrigens ist auch Glaubersalz nicht ganz ungefährlich in dieser Beziehung. Die auf dem Blei sich primär bildende Schicht von Bleisulfat wirkt zwar an sich schützend gegen korrodierende Angriffe; sie wird jedoch, wie zuerst von v. Ende 1901 nachgewiesen wurde, durch Neutralsalze wieder gelöst. Die Löslichkeit ist in Magnesiumsulfat jedoch vergleichsweise am geringsten, so daß dort, wo es billig zu haben ist (Kaliindustrie, Abwässer der Kunstseidenindustrie), seine Verwendung zu empfehlen ist[3]). Für Glycerinwasser ist jedoch Salz nicht zu verwenden, weil es den Aschengehalt des gewonnenen Glycerins erhöhen und dessen Destillation sehr erschweren würde. Wendet man schwefelsaure Tonerde an, so muß diese aus dem Glycerinwasser durch Kalk oder Baryt entfernt werden.

Die gewaschenen Fettsäuren werden in einem zweiten Waschgefäß nochmals mit Wasser ausgewaschen, dieses nach genügendem Absetzen abgelassen, und die Fettsäuren in einem dritten Gefäß wiederum, aber nur $^1/_2$ Stunde lang, gewaschen. Nötigenfalls wird noch ein viertes Mal gewaschen. Besitzen die Waschgefäße vollständige Bodenentleerung, so können alle Waschungen in einem Gefäß vorgenommen werden.

Nach der letzten Waschung wird die Masse mindestens 3 bis 4 Stunden der Ruhe überlassen, dann das Waschwasser vollkommen abgelassen, und die Fett-

1) Über Klärgruben vgl. Bd. I, S. 705. — 2) Vgl. Bd. I, S. 654. — 3) H. Heller, Metallbörse 1924, 60.

säure mit Pumpen in die Trockengefäße der Destillationsanlage befördert, was nunmehr ohne Gefahr einer Beschädigung der Leitungen oder der Pumpen durch Reste von Schwefelsäure geschehen kann.

III. Die Destillation der Fettsäuren.

1. Allgemeines.

Zweck der Destillation.

Die aus minderwertigen, dunklen Fetten gewonnenen Saponifikatfettsäuren, sowie alle Fettsäuren, welche der sauren Spaltung oder dem gemischten Verfahren entstammen, sind so dunkel gefärbt, daß sie nicht ohne weitere Reinigung zur Fabrikation von weißem Stearin[1]) verwendet werden können. Sie müssen deshalb destilliert werden.

Die Destillation hat folgende Aufgaben zu erfüllen:

1. die Aufbeserung der Farbe und des Geruches;
2. die Befreiung der Fettsäure von Neutralfett und sonstigen Fremdsubstanzen;
3. die Umwandlung der Oxystearinsäure in Isoölsäure.

Bei der Destillation selbst muß natürlich die Bildung solcher Substanzen vermieden werden, welche die Fettsäuren entwerten, vornehmlich von Kohlenwasserstoffen[2]), die durch Überhitzung der Fettsäuren oder Zersetzung von Neutralfett entstehen. Als unverseifbare Körper haben diese nicht denselben Wert wie die verseifbare Fettsäure und machen letztere für viele Zwecke unverwendbar.

Siedepunkte der wichtigsten Fettsäuren und Verhalten bei der Destillation.

Palmitinsäure siedet unter Atmosphärendruck bei 339 bis 356°, Stearinsäure bei 359 bis 383°, beide nicht ohne Zersetzung, Ölsäure unter 100 mm Druck bei 285,5 bis 286°[3]). Letztere läßt sich wegen zu starker Zersetzung unter Atmosphärendruck nicht destillieren. Diese hohen Siedepunkte sind für die

---

1) Auch für die Seifenfabrikation werden, abgesehen von der Fabrikation technischer Seifen, gewisse Ansprüche an die Farbe von Fettsäuren gestellt, denen die sonst brauchbaren und preiswerten Saponifikatfettsäuren aus dunklen Fetten, speziell Abfallfetten, nicht genügen. Um die Verarbeitung solcher Fettsäuren in der Seifenindustrie zu ermöglichen, wurde neben den bekannten Bleichmethoden die Benutzung der Fettsäuredestillate auch in Seifenfabriken vielfach empfohlen. Vgl. Béla Lach, Seifens.-Ztg. 1901, **28**, 59; O. Rosauer, ebenda 1908, **35**, 230, 255. Für den speziellen Zweck der Erzeugung leicht in Salzwasser löslicher und stark schäumender Seifen empfiehlt Stiepel die Gewinnung niederer Fettsäuren durch fraktionierte Destillation der Autoklavenfettsäuren von Cocosfett nach D.R.P. 170563 (von H. Winter). Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen soll man selbst bei bedeutendem Neutralfettgehalt der Autoklavenfettsäure Zersetzungen und abnorme Teerbildung vermeiden können; Stiepel schreibt folgende Bedingungen vor:

Destillationstemperatur	220 bis 222°
Temperatur des überhitzten Dampfes . .	280 „ 300°
Vakuum	650 „ 700 mm.

Aus 100 Tl. Autoklavenfettsäure soll man erhalten:

60 Tl. Fraktion I (Fettsäuren von der Säurezahl 275 bis 280),
37 bis 38 Tl. Fraktion II (Fettsäuren von der Säurezahl 220 bis 230),
2 „ 3 Tl. Teer.

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens befindet sich Seifens.-Ztg. 1908, **35**, 1272, 1359, 1387.

2) Vgl. Bd. I, S. 158 u. 188. — 3) Genauere Angaben über die Siedepunkte der Fettsäuren bei verschiedenen Drucken siehe Bd. I, S. 41.

Tabelle 27. Destillationsresultate bei den gebräuchlichsten Fettsäuren.

Destillationsdauer in Stunden	Preßtalgfettsäuren (saponifiziert)		Pflanzentalgfettsäuren (saponifiziert)		Talgfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)		Knochenfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)		Palmölfettsäuren (nach gemischtem Verfahren)	
	Erstarr.-Punkt °	Ölsäure[1]) %	Erstarr.-Punkt °	Ölsäure[1]) %	Erstarr.-Punkt °	Ölsäure[1]) %	Erstarr.-Punkt °	Ölsäure[1]) °	Erstarr.-Punkt °	Ölsäure[1]) %
vorher: 0	49,1	24,50	52,5	35,60	42,5	38,20	39,3	58,70	41,6	57,40
5	47,0	20,46	49,5	28,64	42,0	29,09	38,9	49,21	46,5	47,83
6	47,5	20,29	49,9	29,80	42,0	28,92	39,2	49,21	46,1	48,51
7	44,5	33,08	50,0	30,41	42,2	28,81	39,3	49,34	45,2	49,17
8	47,8	18,45	50,2	31,44	42,3	28,70	39,0	49,87	45,2	49,84
9	48,1	19,02	50,4	33,23	42,5	23,64	39,2	50,27	44,8	51,91
10	48,1	19,50	51,0	32,40	42,5	29,00	39,3	51,00	44,5	51,91
11	48,1	20,85	51,2	34,53	42,7	29,12	39,6	51,79	44,1	52,16
12	48,2	21,30	51,4	33,71	43,0	29,47	39,3	52,27	43,5	53,00
13	49,0	21,79	51,7	34,41	43,4	30,97	39,5	53,14	43,3	54,30
14	50,0	22,13	52,4	34,75	43,9	32,42	39,7	53,29	43,0	54,62
15	50,0	22,95	52,0	35,97	44,3	34,61	39,8	53,96	43,0	54,98
16	50,0	23,23	53,7	35,77	44,3	35,03	39,5	54,98	43,0	55,50
17	50,1	23,36	54,0	35,56	44,4	35,50	39,5	55,02	43,0	55,50
18	50,2	23,38	54,1	34,33	44,9	35,52	39,5	55,55	42,7	55,84
19	50,2	23,24	53,0	36,31	45,5	35,88	39,3	55,99	42,2	56,24
20	50,4	24,02	53,7	35,95	46,0	36,39	38,8	56,72	41,7	56,91
21	50,4	24,37	53,4	37,06	46,5	36,71	39,8	57,34	41,2	56,91
22	50,5	24,78	52,5	38,07	46,7	37,15	39,5	57,50	41,0	57,02
23	51,0	25,08	53,6	35,53	47,0	37,37	39,5	58,20	40,7	57,29
24	51,3	25,72	53,6	40,46	46,6	37,70	39,0	58,80	40,0	58,16
25	52,4	26,48	53,0	40,48	43,6	36,97	40,3	59,21	39,0	58,56

1) Aus der Jodzahl gefolgert.

Technik sehr unvorteilhaft, zumal die in den Fettsäuren enthaltenen Verunreinigungen die Zersetzung nicht unerheblich unterstützen.

Dagegen sind die drei Fettsäuren im Wasserdampfstrome verhältnismäßig leicht und bei bedeutend niedrigerer Temperatur zu destillieren, und zwar destilliert nach Stas[1]):

Palmitinsäure bei 170 bis 180°,
Ölsäure „ 200 „ 210°,
Stearinsäure „ 230 „ 240°.

Bei der Destillation geht deshalb erst Palmitinsäure, gemischt mit wenig Ölsäure über, während beim Fortschreiten der Destillation der Palmitinsäuregehalt des Destillats abnimmt, und der Gehalt der Fraktionen an Stearinsäure und Ölsäure steigt.

Die Tabelle 27[2]) veranschaulicht dieses Verhalten bei einigen in der Stearinindustrie häufig verwendeten Fettsäuren[3]). Preßtalg-, Knochenfett- und Talgfettsäuren, deren feste Fettsäuren annähernd zu gleichen Teilen aus Stearin- und Palmitinsäure bestehen, haben in den ersten Destillaten den niedrigsten Titer, der mit fortschreitender Destillation allmählich steigt. Das zuerst übergehende Gemisch besteht vorwiegend aus Palmitinsäure und Ölsäure. Die folgenden Fraktionen enthalten dann in wachsendem Maße Stearinsäure, ferner Isoölsäure neben Stearolacton, wodurch sich die stetige Erhöhung des Erstarrungspunktes erklärt.

Anders verhält sich die Palmölfettsäure, bei welcher die Stearinsäure meist nur 20 bis 30% der festen Fettsäuren ausmacht. Hier ist anzunehmen, daß zuert nur Palmitinsäure mit Ölsäure destilliert, während in späteren Fraktionen ein Gemisch der beiden Säuren mit Ölsäure auftritt. Da nun Gemische zweier fester Fettsäuren immer einen niedrigeren Erstarrungspunkt haben als jede Fettsäure für sich, so ist das Verhalten der Palmölfettsäure erklärt.

Bei Pflanzenfettsäuren finden wir überhaupt keinen Gehalt an Stearinsäure, sondern nur Palmitin- und Ölsäure. Daraus erklärt sich der gefundene hohe Erstarrungspunkt. Bei allen Destillaten der Tabelle ist zu konstatieren, daß die letzten bedeutend ölsäurereicher sind als die ersten.

Einen Überblick über den Destillationsverlauf gab Kaßler (l. c.) mit folgender Tabelle:

Tabelle 28.

Material	Destillat %	Retourgang %	Pech %	Dauer der Operation Std.	Verarbeitetes Quantum kg
Preßtalgfettsäure . .	95,6	2,1	2,3	36	8012
Pflanzentalgfettsäure (Chines.)	92,4	4,0	3,6	35	5055
Talgfettsäure	94,6	2,6	2,8	33	7037
Knochenfettsäure. . .	90,3	5,4	4,3	34	5672
Palmölfettsäure . . .	91,0	5,3	3,7	32	4898
Im Durchschnitt . .	92,8	3,9	3,3	34	6126

1) Stas, Dinglers polyt. J. 1865, 175, 77. — 2) Nach Kaßler, Chem. Rev. 1902, Nr. 3 u. 4. — 3) Die Fettsäuren waren im Autoklaven mit Magnesia gespalten und mit Ausnahme von Preßtalg und Pflanzentalg noch mit 2% 66grädiger Schwefelsäure bei 110° acidifiziert. Die bei der Destillation der acidifizierten Fettsäuren im Vergleich zu nichtacidifizierten Destillaten auftretende Erhöhung der Erstarrungspunkte ist von der Bildung fester Körper, wie Isoölsäure und Stearolacton beeinflußt. Die Bildung des letzteren wirkt auch bei dem Sinken der Jodzahl, aus welcher man die in der Tabelle verzeichneten Ölsäuregehalte zu berechnen versucht hat, mit. Die Fehlerquellen sind hierbei erheblich.

Der Retourgang, der von sämtlichen Rohmaterialien vereint zur Destillation gebracht wurde, ergab wieder ein Destillat, das den Preßmassen beigemischt wurde, ferner ein Grünöl, welches zum Teil wieder mit dem Retourgang der ersten Destillation zusammen verarbeitet, zum geringen Teil auch verbrannt wurde. Die Destillation des Retourganges ergab bei Kaßler im Durchschnitt folgende Resultate:

Destillat	Grünöl	Pech	Dauer der Operation	Verarbeitetes Quantum
77,2%	17%	5,8%	23 Stunden	2542 kg

Als Gesamtausbeute[1]) einer normal verlaufenden Destillation gibt Kaßler (l. c.) folgende Zahlen als Durchschnitt für verschiedene Rohmaterialien an:

% Destillat	% Pech	% Verlust	% Sa.
95,80	3,32	0,88	100-

Infolge der Erhöhung der Siedepunkte von Fettsäuregemischen gegenüber der Siedetemperatur der Komponenten verläuft die Destillation der aus natürlichen Fetten gewonnenen Fettsäuren in der Praxis bei etwas höherer Temperatur, als sich unter Zugrundelegung der von Stas (siehe S. 209) angeführten Zahlen berechnet. Man kann annehmen, daß bei sonst gut geleiteter Destillation und ordnungsmäßig vorgereinigten Fettsäuren diese bei 200° überzugehen beginnen und bis ungefähr 250° destillieren. Viele Techniker rechnen mit Temperaturen bis 300°. Nur bei der Destillation des schwerer destillierenden Teers ist es unbedingt nötig, bis ca. 270° und darüber hinauszugehen. Eine nennenswerte Überschreitung von 320° sollte aber vermieden werden. Je niedriger man die Temperatur halten kann, desto bessere Resultate werden in bezug auf den Gehalt an Unverseifbarem und die Farbe der Fettsäuren erzielt, weil die Bildung von verunreinigenden Substanzen mit steigender Temperatur zunimmt.

Wirkung des Neutralfetts und des Unverseifbaren bei der Destillation.

Unverseifbare Substanzen, d. h. Kohlenwasserstoffe, entstehen infolge Überhitzung, sowohl durch Zersetzung der Fettsäuren selbst, als auch durch Zersetzung von Neutralfett in Kohlenwasserstoffe und Acrolein[2]). Durch Anreicherung des Neutralfettes im Rückstande der Blase wird dieser Vorgang sehr begünstigt.

Wie bereits erwähnt, beginnt erst bei einem Gehalte von 12% Neutralfett in der Blase eine merkliche Zersetzung desselben. Man kann die Destillation um so länger fortsetzen, je weniger Neutralfett in der Fettsäure enthalten ist, je weiter also die Spaltung vor der Destillation getrieben wurde. Auch destillieren 100proz. Fettsäuren, beispielsweise durch Zersetzung von Krebitzkalkseife mittels Salzsäure dargestellte, wesentlich rascher und mit niedrigem Dampfverbrauch (H. Heller). Eine Fettsäure mit einem 5% übersteigenden Gehalte an

1) Siehe auch Luksch, Seifens.-Ztg. 1912, S. 765, 847 usw. — 2) Näheres siehe Bd. I, S. 188. Kaßler, l. c., beobachtete Kohlenwasserstoffbildung in den Destillaten, sobald der Blaseninhalt 12 bis 15% Neutralfett enthielt. Wurde aber in diesem Zeitpunkt die Destillation unterbrochen, der Rückstand bei 105° C mit 2proz. Schwefelsäure 66° Bé acidifiziert, gewaschen, getrocknet und nun mit einem Neutralfettgehalt von 2,6% gegen vorher 15,2% destilliert, so zeigten Talg-, Palmöl- und Knochenfettsäuren erst nach 18 Destillationsstunden bei je 4 bis 5 tons Verarbeitungsmenge einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen, der von ca. 2% in der 19. Stunde in der 23. Stunde auf 15 bis 17% stieg und in den ersten 15 Stunden 0% betrug.

Neutralfett sollte in einem geregelten Betriebe überhaupt nicht zur Destillation gelangen[1]).

Eisenstein und Rosauer haben zur raschen Ablesung des Neutralfettgehaltes einer Fettsäure eine Tabelle zusammengestellt, nach welcher aus den Verseifungszahlen und den Säurezahlen der Neutralfettgehalt berechnet werden kann. Die Trennungslinie gibt diejenigen Werte an, welche im Stearinbetriebe eben noch zulässig sind, wenn die Fettsäure destilliert werden soll. Ergeben sich bei der Analyse höhere Zahlen, so müssen die Fettsäuren nochmals gespalten oder zumindest mit besser gespaltenen Fettsäuren gemischt werden.

Eine Bildung unverseifbarer Stoffe kann auch bei ausreichendem Spaltungsgrade dann eintreten, wenn das Destillationsgut bestimmte Fettsäuregruppen, z. B. hochmolekulare Fettsäuren, enthält, wie solche z. B. bei Verseifung von Wachsen oder Wollfett vorliegen. Derartige nicht oder schwer destillierbare Säuren, die durch ihre Zersetzungsprodukte das Destillat verunreinigen würden, werden von den Byk-Guldenwerken, A.-G.[2]) durch fraktionierte Lösung oder Ausfrierenlassen von dem sonstigen Destillationsgut getrennt. Man löst z. B. rohe Wollfettsäuren in der vierfachen Menge eines Gemisches von 9 Tl. Benzin, Siedepunkt 80°, und $1^1/_2$ Tl. Schwerbenzin oder in 80proz. Alkohol in der Wärme und läßt abkühlen. Die hierbei ausfallenden hochmolekularen Säuren werden mechanisch abgetrennt, aus der Fettlösung das Lösungsmittel abgetrieben und nunmehr destilliert.

Alle Fette enthalten von Natur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe, ferner Cholesterin oder Phytosterin[3]), welche aber z. T. bei geeigneter Destillation im Goudron zurückbleiben. Ein merklicher Gehalt an Unverseifbarem in den Fettsäuren, welcher bei dem der Destillation folgenden Pressen in das „Olein", den flüssigen Bestandteil der Fettsäuren, übergeht, entwertet letzteres nicht unbeträchtlich. Das für Textilzwecke verwendete Olein darf nur wenig unverseifbare Bestandteile enthalten, da diese sich aus dem Gewebe nur schwierig entfernen lassen, wenn sie in größerer Menge zugegen sind, und dann Flecke hervorrufen. Olein dagegen ist als Fettsäure vollkommen verseifbar und läßt sich deshalb durch einfaches Waschen mit verdünnter, warmer Sodalösung aus dem Gewebe beseitigen, hinterläßt also keine Flecke.

Trocknung und Vorreinigung.

Da etwa in der Fettsäure enthaltenes Wasser sich infolge der hohen Destillationstemperatur plötzlich in Dampf verwandelt und dadurch ein Überschäumen des ganzen Blaseninhaltes verursachen kann, muß die Fettsäure vor der Destilla-

---

1) Nach Lach, Chem. Umschau 1919, Nr. 7, 95, sollen die zur Destillation gelangenden Fettsäuren höchstens noch 5% Neutralfett enthalten. Die Destillationstemperatur soll, um Zersetzungen zu vermeiden, möglichst niedrig gehalten werden, aber auch nicht zu niedrig, weil die Destillation sonst zu lange dauert und keine festen Fettsäuren liefert. Empfohlen wird eine Temperatur von 260 bis 280°. Die Destillation liefert ca. 70% helle Fettsäuren. Bei unrichtig geleiteter Destillation kann viel Acrolein entstehen. Beim Abpressen des Destillats bleibt es im Olein und kann nach Lach durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und $^1/_2$% Zinkstaub zu Allylalkohol reduziert werden, der angenehmer riecht und durch Wasser ausgewaschen werden kann. Bei hoher Destillationstemperatur ergaben sich nach L. harte, bei hohem Vakuum weichere Destillate. Kupferblasen von 20 mm Bodenstärke haben eine Lebensdauer von 10 Jahren und mehr und niedrigeren Kohleverbrauch bei besseren Destillaten als gußeiserne Blasen. — Singer, Petroleum **10**, 698 (1915), empfiehlt auch für Fettsäuren die Hoch-Vakuum-Destillation. Siehe auch S. 237ff. — 2) D.R.P. 372594. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, **43**, 262. — 3) Vgl. Bd. I, S. 151.

Tabelle 29. Neutralfettgehalt technischer Fettsäuren (in %) berechnet aus Verseifungs- und Säurezahl.

Säurezahl	Verseifungszahl 195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209
180	8,00	8,50	8,98	9,46	9,94	10,41	10,87	11,23	11,79	12,24	12,69	13,13	13,57	14,01	14,44
181	7,47	7,97	8,45	8,94	9,41	9,89	10,36	10,82	11,28	11,73	12,19	12,63	13,07	13,51	13,94
182	6,94	7,44	7,93	8,41	8,89	9,37	9,84	10,31	10,77	11,23	11,68	12,13	12,57	13,01	13,45
183	6,01	6,91	7,40	7,89	8,37	8,85	9,32	9,79	10,26	10,72	11,17	11,63	12,07	12,52	12,95
184	[1])5,87	6,38	6,87	7,37	7,85	8,33	8,81	9,28	9,75	10,21	10,67	11,12	11,57	12,02	12,46
185	5,34	5,85	6,35	6,84	7,83	7,81	8,29	8,77	9,24	9,70	10,16	10,62	11,07	11,52	11,96
186	4,89	5,32	5,83	6,31	6,81	7,29	7,78	8,25	8,71	9,19	9,66	10,12	10,57	11,02	11,47
187	4,28	4,79	5,29	5,79	6,28	6,77	7,26	7,74	8,21	8,69	9,15	9,61	10,07	10,52	10,97
188	3,74	4,25	4,76	5,26	5,76	6,25	6,74	7,23	7,70	8,18	8,65	9,11	9,57	10,02	10,47
189	3,21	3,72	4,23	4,74	5,24	5,73	6,22	7,71	7,19	7,67	8,14	8,60	9,07	9,52	9,98
190	2,67	3,19	3,71	4,21	4,72	5,21	5,71	6,19	6,68	7,16	7,63	8,09	8,56	9,02	9,48
191	2,14	2,66	3,18	3,69	4,19	4,69	5,19	5,68	6,17	6,65	7,12	7,60	8,06	8,53	8,98
192	1,60	2,13	2,65	3,16	3,67	4,17	4,67	5,17	5,65	6,14	6,62	7,09	7,56	8,03	8,49
193	1,07	1,60	2,12	2,63	3,15	3,65	4,15	4,65	5,14	5,63	6,11	6,59	7,06	7,53	7,99
194	0,53	1,06	1,59	2,11	2,62	3,13	3,63	4,13	4,63	5,12	5,60	6,08	6,55	7,03	7,49
195	0	0,53	1,06	1,58	2,10	2,61	3,12	3,62	4,11	4,61	5,09	5,57	6,05	6,52	6,99
196		0	0,53	1,05	1,57	2,09	2,60	3,10	3,60	4,09	4,58	5,07	5,55	6,02	6,49
197			0	0,53	1,05	1,57	2,08	2,58	3,09	3,58	4,08	4,56	5,05	5,52	6,00
198				0	0,52	1,04	1,56	2,07	2,57	3,07	3,57	4,06	4,54	5,02	5,50
199					0	0,52	1,04	1,55	2,06	2,56	3,06	3,55	4,04	4,52	5,00
200						0	0,52	1,03	1,54	2,05	2,55	3,04	3,53	4,02	4,50
201							0	0,52	1,03	1,54	2,04	2,54	3,03	3,52	4,00
202								0	0,51	1,02	1,53	2,03	2,53	3,02	3,50
203									0	0,51	1,02	1,52	2,02	2,51	3,00
204										0	0,51	1,02	1,52	2,01	2,50
205											0	0,51	1,01	1,51	2,00
206												0	0,51	1,01	1,50
	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209

1) Grenzlinie der guten Verseifungen im Stearinbetriebe.

Beispiel zur Benutzung der Tabelle:

Verseifungszahl	200
Säurezahl	191
Neutralfettgehalt	4,69%.

tion vollständig getrocknet werden. Dies geschieht in Trockengefäßen, die mit indirektem Dampfe geheizt werden; für diese gilt das bei den Trockengefäßen für die Acidifikation auf S. 196 Gesagte.

Auch anorganische Verunreinigungen sollen möglichst vor der Destillation aus der Fettsäure entfernt werden. Diejenigen Fettsäuren, welche der sauren Spaltung oder der Acidifikation entstammen, sind infolge der Einwirkung der Schwefelsäure ohne weitere Reinigung nahezu oder ganz frei von anorganischen Verunreinigungen, nicht aber diejenigen, welche nach der Spaltung im Autoklaven oder nach Twitchell zur Destillation gelangen. Besonders die Fettsäuren der Autoklavenspaltung, soweit diese unter Zusatz eines

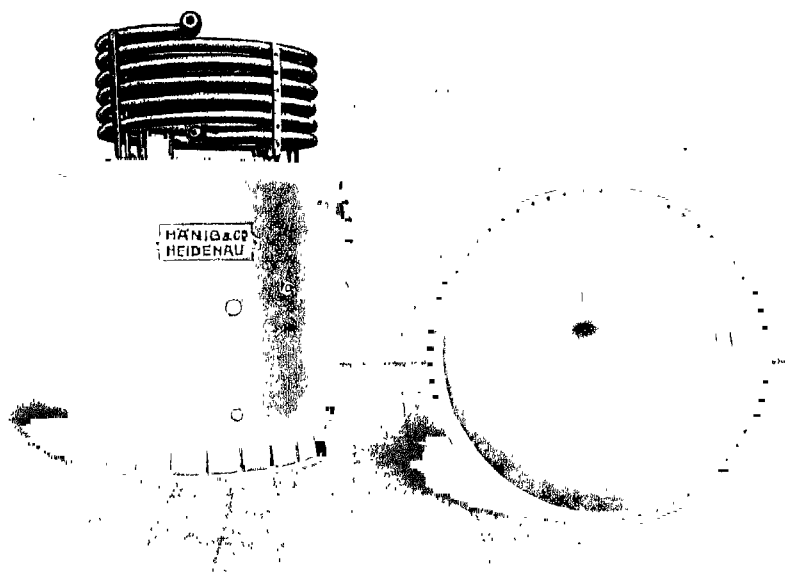



Fig. 58. Vakuumgefäß zum Trocknen der Fettsäuren.

Spaltmittels erfolgt, enthalten häufig nach ungenügender Waschung mit verdünnter Schwefelsäure noch einen geringen Prozentsatz Seifen, die sich naturgemäß bei der Destillation anreichern und sie erschweren. Diese Seifen geben Anlaß zur Bildung von Unverseifbarem, da sie sich leicht an die heißen Blasenwände anlegen, dort festbrennen und so Zersetzungsprodukte der Fettsäuren liefern. Es ist deshalb dann nötig, Saponifikatfettsäure vor der Destillation sorgfältig mit Schwefelsäure und hierauf mit reinem Wasser auszuwaschen, bevor sie zur Destillation gelangt.

Eine Fettsäure mit mehr als 0,2% Asche soll überhaupt nicht destilliert werden. In solchen Betrieben, in welchen nicht mit Schwefelsäure gespalten wird, ist es demnach unbedingt erforderlich, daß jede Fettsäure, bevor sie der Destillationsabteilung übergeben wird, auf ihren Aschegehalt untersucht wird.

Ein Vakuumgefäß zum Trocknen der Fettsäuren vor der Destillation zeigt Fig. 58.

2. Die Destillationsmethoden.

Gebräuchlich sind zwei Destillationsmethoden: 1. Die „Destillation auf **Pech**". 2. Die „Destillation auf **Teer**" mit nachfolgender Spaltung und Destillation des Teers (zweiphasige Destillation). Bei der Destillation auf Pech arbeitet man diskontinuierlich oder halb kontinuierlich, d. h. man ergänzt im zweiten Falle so lange die aus der Blase abdestillierte Fettsäure, als das Destillat noch eine befriedigende Farbe zeigt, und läßt dann den ziemlich zähen Rückstand, das sog. Pech, ab. Eine solche Destillation dauert 5 bis 6 Tage; man kann 3 bis 4 Destillationen hintereinander machen, ehe es nötig ist, die Blase zu reinigen. Dieses halbkontinuierliche Pechverfahren hat jedoch Nachteile.

Bei der Destillation auf Teer füllt man nur 16 bis 20 Stunden lang so viel Fettsäure nach, als abdestilliert, stellt dann die Nachfüllung ein und arbeitet nun noch so lange weiter, als brauchbare Fettsäure übergeht. In der Blase bleibt dann eine schwarze, aber noch flüssige Masse, Teer genannt, zurück, welche abgelassen wird. Die Blase kann darauf für die nächste Destillation sofort beschickt werden. Nach mehreren solchen Destillationen ist genügend Teer vorhanden, der dann für sich allein nach nochmaliger Säuerung, am besten in einer eigens zur Destillation von Teer bestimmten Blase, destilliert wird.

Dieses zweite halbkontinuierliche Verfahren hat gegenüber dem ersten halbkontinuierlichen den Vorteil, daß die aus der ersten Destillation erhaltenen Fettsäuren weniger Unverseifbares enthalten. Bei tagelanger kontinuierlicher Destillation sammeln sich nämlich die Verunreinigungen in der Blase in größerer Menge an, die Fettsäure destilliert hierdurch schwerer, und die Temperatur muß unverhältnismäßig gesteigert werden; auch das zur Destillation der Fettsäuren erforderliche Dampfquantum steigt ganz bedeutend.

Der Blaseninhalt reichert sich zwar auch bei kürzerer Destillationsdauer im Verlaufe der Operation mit anorganischen Bestandteilen, Neutralfett und sonstigen Verunreinigungen, insbesondere Kohlenwasserstoffen, an, jedoch nicht in dem Maße, daß die Destillation dadurch bedeutend erschwert würde. Auch läßt sich die Nachfüllung unschwer so regeln, daß der schließliche Neutralfettgehalt der Blase nicht zu hoch wird, da man aus einer Analyse der Rohfettsäure durch eine einfache Rechnung die Menge des mit der Füllung in die Blase gebrachten Neutralfettes feststellen kann[1]).

Durch eine nochmalige Spaltung des Teers unter Druck oder mit Schwefelsäure werden die anorganischen Verunreinigungen abgeschieden, das Neutralfett gespalten und organische Verunreinigungen größtenteils zerstört. Kohlenwasserstoffe werden zwar durch Schwefelsäure nur wenig oder gar nicht angegriffen, doch ist es nach Entfernung der übrigen Verunreinigungen leicht möglich, das Übergehen des Unverseifbaren durch Niedrighalten der Temperatur bei der Destillation des Teers zu verhindern oder auf ein Minimum zu reduzieren, so daß man auch vom Teer ein von Kohlenwasserstoffen ziemlich freies Destillat erhält. Selbstverständlich ist es aber nicht möglich, aus kohlenwasserstoffreichen Fettsäuren ein Destillat zu erhalten, das frei oder nahezu frei von Unverseifbarem ist. Ein weiterer Vorteil der Destillation in zwei Phasen ist die u. U. größere Fettsäureausbeute. Durch die Nachspaltung des Teers wird das darin etwa angereicherte

1) Über den Zusammenhang zwischen Kohlenwasserstoffbildung, Neutralfettanreicherung und Destillationstemperatur vgl. Hajek, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 415. Je niedriger die Destillationstemperatur bei geringem Neutralfettgehalt gehalten wird, desto höher liegt der Beginn des Überdestillierens unverseifbarer Substanzen.

Neutralfett nämlich gespalten, so daß bei separater Destillation des Teers ein geringerer Prozentsatz der ursprünglichen Rohfettsubstanz durch Zersetzung von etwa vorhandenem Neutralfett in Pech umgewandelt werden kann, als bei einphasiger Destillation. Das Pech der Teerdestillation ist härter und für manche Zwecke daher wertvoller als das Pech der halbkontinuierlichen Destillation. Bei guten Apparaten und ordnungsmäßigem Betriebe soll man (s. o.) für die in der Stearinindustrie üblichen Fette ungefähr mit folgenden Betriebsergebnissen rechnen können: 95 bis 97% Fettsäure, 1½ bis 3½% Pech und ½ bis 1½% Destillationsverlust. Doch schwanken diese Zahlen natürlich und sind von der Qualität der Fettsäuren abhängig[1]).

Die aus der Destillation des Teers gewonnenen Fettsäuren sind dunkel gefärbt. Besonders der Vor- und Nachlauf sind so dunkel, daß man sie, gegebenenfalls mit acidifizierten Fettsäuren gemischt, nochmals destillieren muß. Es ist hierbei darauf zu achten, daß die Krystallisation der Fettsäuren nicht durch zu hohen Zusatz von Teerdestillaten beeinträchtigt wird, da die Teerfettsäuren schmierig sein können und sich dann nicht oder nur sehr schwer pressen lassen. Jedoch besitzen die Teerdestillate, wie auch von Dubovitz beobachtet, wahrscheinlich infolge der Anreicherung der Stearinsäure oft erhöhte Krystallisationsfähigkeit.

3. Die Destillationsapparate.

Die Destillationsapparate bestehen aus folgenden Teilen:

1. der Destillationsblase,
2. dem Überhitzer,
3. dem Kühler,
4. den Vorlagen,
5. dem Goudrongefäß.

Hierzu kommen noch, falls die Destillation unter Vakuum vorgenommen wird, der Ölabscheider, der Kondensator und die Vakuumpumpe[2]).

α) Destillationsblase.

Material der Blase.

Als Material für die Blase dient säurefestes Gußeisen oder Kupfer. Kupfer leidet mehr unter dem Angriffe der Fettsäuren und ist teurer. Dagegen wird die Fettsäure durch Eisenapparate mehr verunreinigt, da sich die gebildeten Eisenseifen schwerer zersetzen lassen als Kupferseifen[3]).

Blasen aus Gußeisen erhalten zuweilen schon beim ersten Anheizen einen Sprung, wobei durch das Anbrennen der ausfließenden Fettsäure Feuersbrünste entstehen können und verbrauchen nach Ansicht von Lach[3]) mehr Heizmaterial bei schlechterem Destillationsprodukt. Derartige Unglücksfälle sind bei kupfernen Blasen ausgeschlossen, da eine Abnützung des Kupfers nur langsam im Laufe der Zeit erfolgt, und schadhafte Stellen durch Aufnieten eines Flickens leicht zu reparieren sind. Außerdem müssen Blasen aus Eisen bedeutend stärker (gegen 25 mm bei Kupfer) hergestellt werden, um sie genügend widerstandsfähig zu machen. Die größere Materialstärke und das schlechtere Wärmeleitungsvermögen des Eisens bedingen eine langsamere Anheizung und größeren Heizmaterialverbrauch als

1) Vgl. auch die Angaben von Kaßler, S. 209ff. — 2) Siehe auch Hajek, Seifens.-Ztg. 1913, 40, 335, 367, 394. — 3) Vgl. Lach, Die Stearinfabrikation, S. 75, 100, Ergebnisse in kupfernen und gußeisernen Blasen.

bei Kupferblasen. Beim Anheizen treten leicht Überhitzungen der gußeisernen Blasenböden ein, welche zu lokalen Zersetzungen der Fettsäure führen. Das Destillat wird dadurch dunkler, es bilden sich übelriechende Gase, schließlich entsteht ein größerer Prozentsatz Goudron.

Für solche Destillationsanlagen, welche ohne separate Verarbeitung des Teers die Fettsäure in einer Operation vollkommen abdestillieren, so daß nur hartes Pech in der Blase verbleibt, sind jedoch Kupferblasen vollkommen zu verwerfen. Ebenso soll man zur Destillation des Teers auf Pech nur Blasen aus Gußeisen verwenden, weil der, wenn auch noch so gut vorgereinigte Teer Verunreinigungen, welche das Kupfer stark, Gußeisen aber weniger angreifen, enthalten kann. Ferner legt sich das Pech allmählich zum Teil fest an die Wände der Blase an und muß bei der Reinigung des Apparates abgekratzt werden, wobei das weiche Kupfer mehr leidet als das widerstandsfähigere Gußeisen. In großen Betrieben empfiehlt sich deshalb jedenfalls die Aufstellung einer besonderen Blase aus Gußeisen für die Destillation des Teers.

Konstruktion der Blase.

Die Blasen werden in verschiedenen Formen ausgeführt. Ursprünglich benutzte man stehende Zylinder mit gewölbtem Boden und ebensolcher Decke, wie sie z. B. Ringhofer[1]) in Prag baute. Ein stehender Kupferzylinder mit doppeltem Boden aus Gußeisen wurde auch in dem 1889 von Levy in Paris aufgestellten[2]) Destillierapparat als Blase verwendet. Der Doppelboden wurde von überhitztem Dampf durchströmt. Auf diese Weise wurde die Fettsäure vor zu starker Erhitzung durch die direkte Feuerung geschützt, da diese nur auf den unteren Boden zu wirken vermochte. Die Konstruktion hat sich in der Praxis nicht eingebürgert[3]).

Marix in Paris verwendete einen liegenden Zylinder (Fig. 59), durch dessen Stirnwände 5 Gruppen starkwandiger, durch Verschraubungen gegen den Kessel gedichteter Kupferrohre gingen, deren Enden durch U-Rohre verbunden waren. In diesen Rohren zirkulierte nasser Kesseldampf mit normalem Betriebsdrucke, der durch die Fettsäure selbst überhitzt wurde; das Ende des Rohrsystems mündete in eine am Boden der Blase liegende offene Dampfschlange; dieses System erspart zwar einen eigenen Überhitzer, dafür aber muß die Fettsäure selbst stark überhitzt werden, um den Dampf auf die nötige Temperatur zu bringen. Das Verfahren hat wenig Eingang in die Praxis gefunden, weil es bei teurer Anlage wenig günstige Resultate liefert (vgl. S. 177).

Eine in der Fettsäure selbst liegende geschlossene Schlange zür Überhitzung des Dampfes besitzt auch die Destillierblase von M. Blumski[4]) in Odessa. Diese geschlossene Schlange setzt sich dann in ein offenes Rohr fort, das zur direkten Zuführung des Dampfes in die Fettsäure dient. Den Übelstand der Marixschen Blase vermeidet dieser Apparat durch Vorhandensein eines in den Feuerkanälen liegenden Rohrsystems, welches vor Übertritt des Dampfes aus der geschlossenen Schlange in das offene Rohr zwischen beide zur Erhöhung der in der geschlossenen Schlange erzielten Überhitzerwirkung geschaltet werden kann. Auf diese Weise ist man nicht gezwungen, wie beim Marixschen Apparat zur Erzielung einer hinreichenden Dampftemperatur die Fettsäure selbst unzulässig hoch zu erhitzen.

1) Vgl. B. Lach, Die Stearinfabrikation, S. 78. — 2) Revue technique de l'Exposition Universelle Paris 1889, XI 2, S. 421. — 3) Vgl. B. Lach, Die Stearinfabrikation, S. 76. — 4) D.R.P. 116868; Seifens.-Ztg. 1901, 28, 254; Fischers Jahresbericht 1901, 47 II, 600.

Eine ältere Destillierblase von Julien und Blumski[1]) enthält ein zwischen Stirnwänden verlaufendes Röhrensystem zur indirekten Beheizung des Blaseninh mit überhitztem Dampf. Aus diesem Röhrensystem läßt man den Dampf so la ins Freie entweichen, bis er ganz trocken ist. Sobald dies der Fall ist, wird der Da

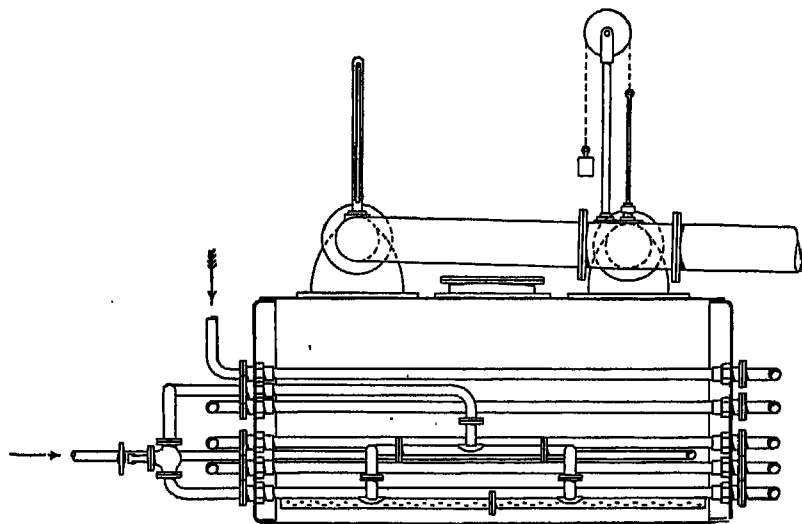



Fig. 59. Blase von Marix.

durch ein besonderes Ventil in offene Siebrohre geleitet und tritt aus diesen dir in den durch die indirekte Beheizung bereits vorgewärmten Inhalt der Blase.

Urbach und Slama[2]) verwenden eine in ihrem konischen oberen Teile du Teller (*t*) in Etagen geteilte, stehende Blase. Die Teller enthalten offene Dam schlangen (*k*), ferner liegt eine große Dampfschlange am Boden der Blase. In der ursprünglichen Konstruktion war der Flüssigkeitszeiger in einem seitlichen Ansatz, welcher gleichzeitig als Teerablaß und Mannloch diente, angebracht und nach oben durch ein kurzes, enges Glasrohr abgedichtet (vgl. Fig. 60). Da aber die Blase über die lichte Weite des seitlichen Ansatzes hinaus zu füllen war, so zeigte der Schwimmer häufig einen falschen Stand an, weil er in dem nur 500 mm weiten Ansatz nicht genügend hoch steigen konnte. Durch den in dem Glasrohre erzeugten Druck sprang dieses häufig, die Fettsäure lief aus der Öffnung heraus und brachte die ganze Anlage in Feuersgefahr. Auf diese Weise brannte die Destillationsanlage einer großen ungarischen Fabrik ab. Die Fettsäure fließt aus dem höher gelegenen Reservoir durch das Zu-

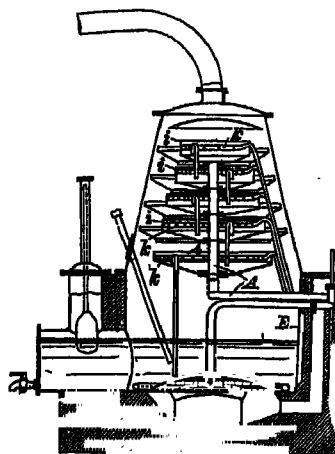



Fig. 60. Blase von Slama.

1) D.R.P. 35619; Fischers Jahresbericht 1886, 32, 1071. — 2) D.R.P. 78678, 799 Ausführliche Beschreibung siehe Fischers Jahresbericht 1895, 41, 1059.

flußrohr *A* in die Blase. Dieses dient gleichzeitig als Träger der Teller (*i*). Die Fettsäure tritt aus dem Ende des Rohres in den obersten Teller und fließt von da durch Überläufe von Etage zu Etage, wobei sie vorgewärmt und bereits partiell abdestilliert wird. Die Teller sollen außerdem eine Reinigung der Fettsäuredämpfe dadurch bewirken, daß mitgerissene Verunreinigungen durch den Anprall der Dämpfe an die Unterseite der Teller abgeschieden werden. Dem gleichen Zweck dient auch noch eine knapp vor die Mündung des Helmes eingebaute, breite Kupferscheibe. Der Gedanke ist zwar prinzipiell richtig, die Vorrichtung hat aber den großen Nachteil, daß die aus der Fettsäure entweichenden Dämpfe sich zunächst an den Tellern kondensieren und deshalb erst dann bis in den Helm aufsteigen können, wenn sie hoch genug erhitzt werden, um die kühlende Fläche der Teller unkondensiert passieren zu können. Die Folge davon sind sehr hohe Destillationstemperaturen.

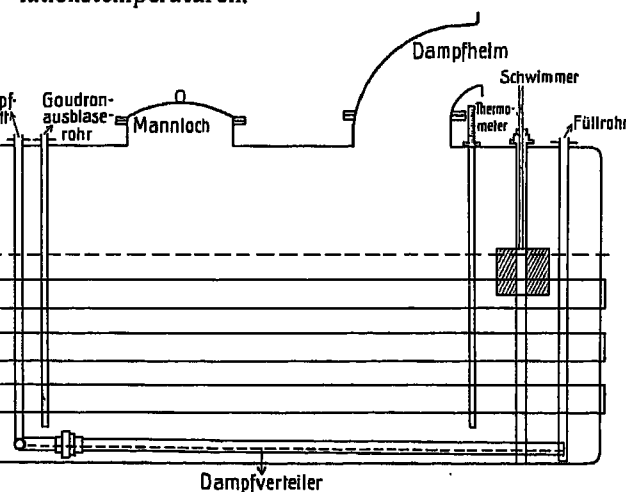
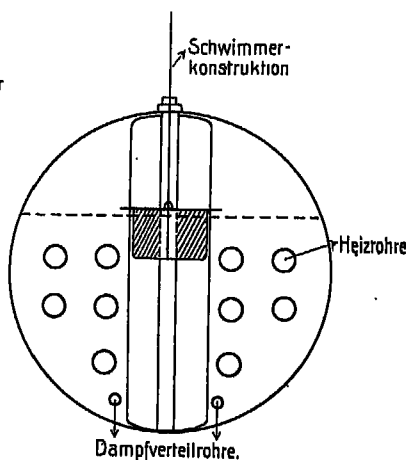
Fig. 61. Fig. 62.

Blase von Heckmann. Maßstab 1 : 30.

Die Destillationsblase von Friedrich Heckmann in Berlin, Fig. 61 und 62, ist ein liegender, kupferner Zylinder mit bombierten Stirnwänden. Durch das untere und mittlere Drittel desselben gehen zwei Gruppen starkwandiger Kupferrohre, welche behufs Abdichtung in die Stirnwände eingewalzt sind. Durch diese Rohre streichen die Heizgase, und zwar zuerst durch das untere, dann durch das obere System, so daß eine rasche und gleichmäßige Erhitzung des Blaseninhaltes ermöglicht wird. Die beiden Rohrgruppen sind durch geeignet angebrachte Schieber einzeln abzusperren, so daß man zu Beginn der Destillation, und solange die Blase noch voll ist, durch beide Systeme die Heizgase leiten, später aber die obere Gruppe und zuletzt auch noch die untere absperren kann, sobald die Nachfüllung abgestellt, und das Niveau des Blaseninhaltes entsprechend der abdestillierten Menge gesunken ist.

Fig. 63 zeigt eine Destillierblase der Firma Heinrich Hirzel, G. m. b. H., Markranstädt b. Leipzig, welche für kontinuierliche Fettsäuredestillation bestimmt ist.

Die Blase besitzt eine langgestreckte, kofferartige Form und ist durch eine Scheidewand (*1*) in 2 Kammern geteilt, in deren einer die zu destillierende Fettsäure durch den Stutzen (*4*) zuläuft. Die Flüssigkeit fließt in nur wenige Zentimeter hoher Schicht um die Scheidewand herum in die zweite Kammer, und ist am Ende derselben angelangt

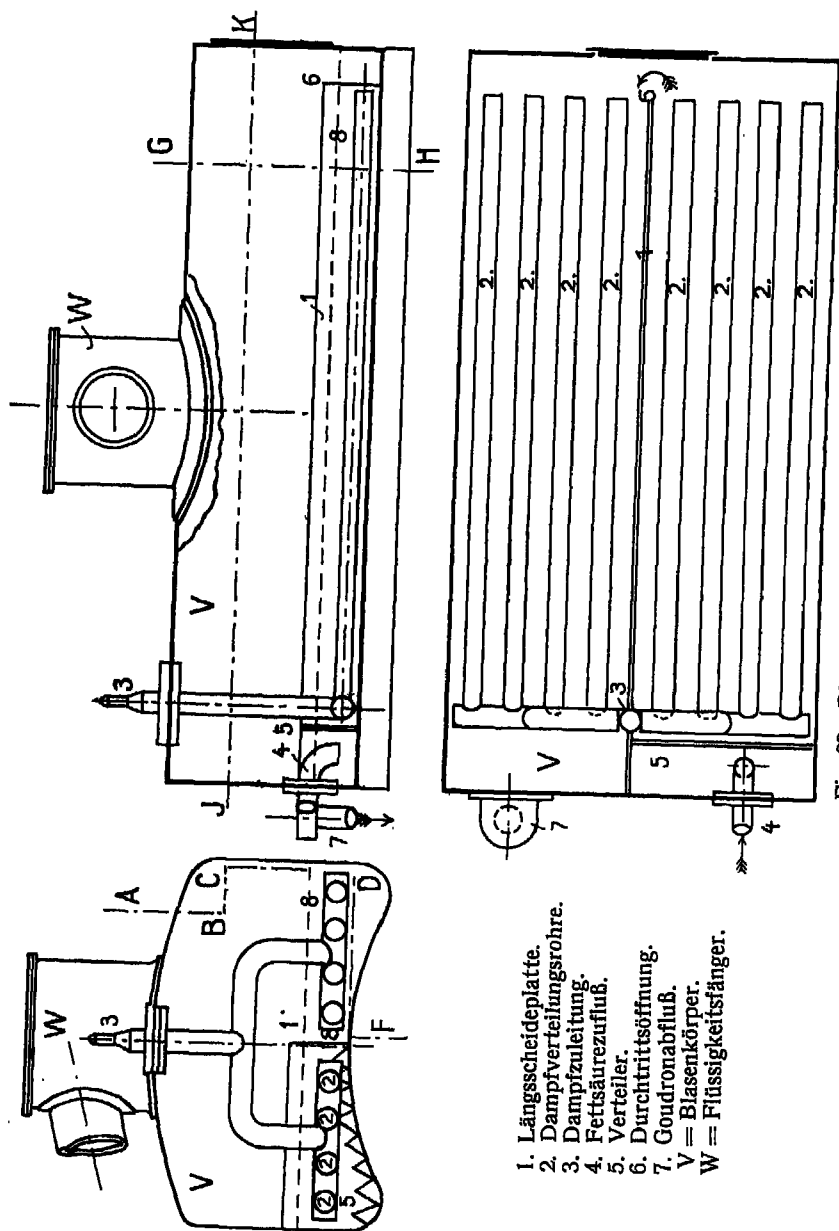



Fig. 63. Blase von H. Hirzel.

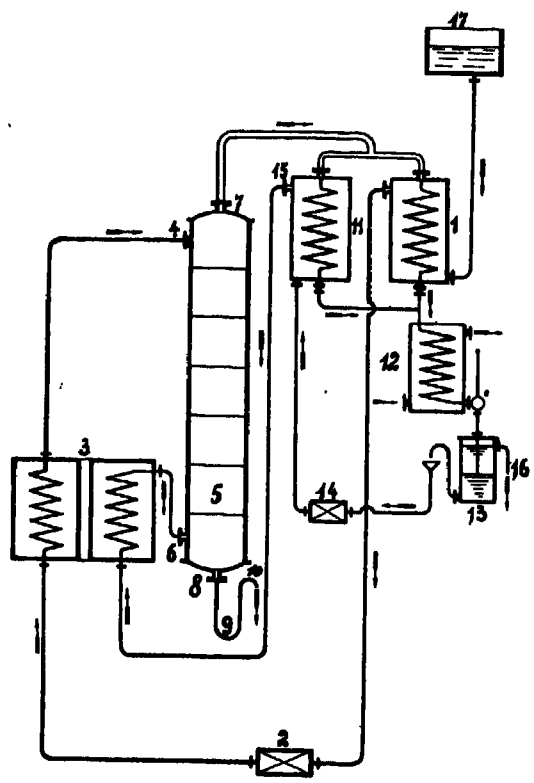



Fig. 64. Fettsäuredestillation nach Kubierschky (D.R.P. 347828).

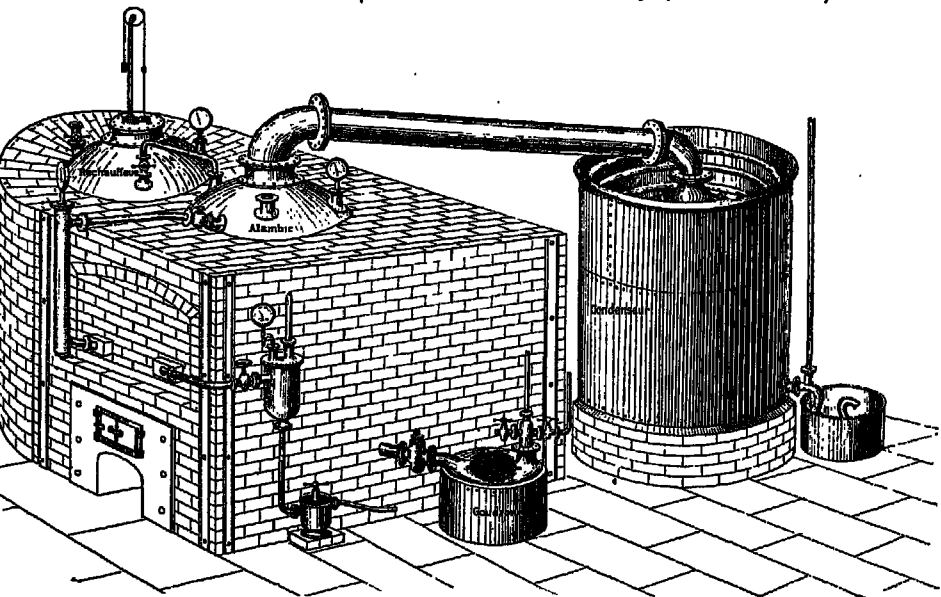



Fig. 65. Destillierapparat von Engelhardt.

so weit abdestilliert, daß aus dem Ablauf (7) Goudron abfließt. Infolge der geringen Menge Fettsäure, welche jeweils in der Blase enthalten ist, ist eine Feuersgefahr fast ausgeschlossen. Denn wenn durch einen Bruch der Blase auch die geringe Fettsäuremenge Feuer fängt, so besteht für die übrige Anlage nur geringe Feuersgefahr, da das wenige Fett sehr bald ausgebrannt ist, ohne weiteres Unheil zu stiften. Auch sollen keine thermischen Zersetzungen des Destillationsguts auftreten, da dieses bei seinem Durchfluß nur kurze Zeit der Erhitzung ausgesetzt ist.

Ein Destillationsverfahren kontinuierlicher Art, welches die mit der Anwendung von Destillationsblasen verbundenen Nachteile vollkommen vermeiden will, ist das Verfahren von Konrad Kubierschky (D.R.P. 347828 vom 1. Februar 1920)[1]. Die hierzu verwendete Apparatur zeigt schematisch Fig. 64.

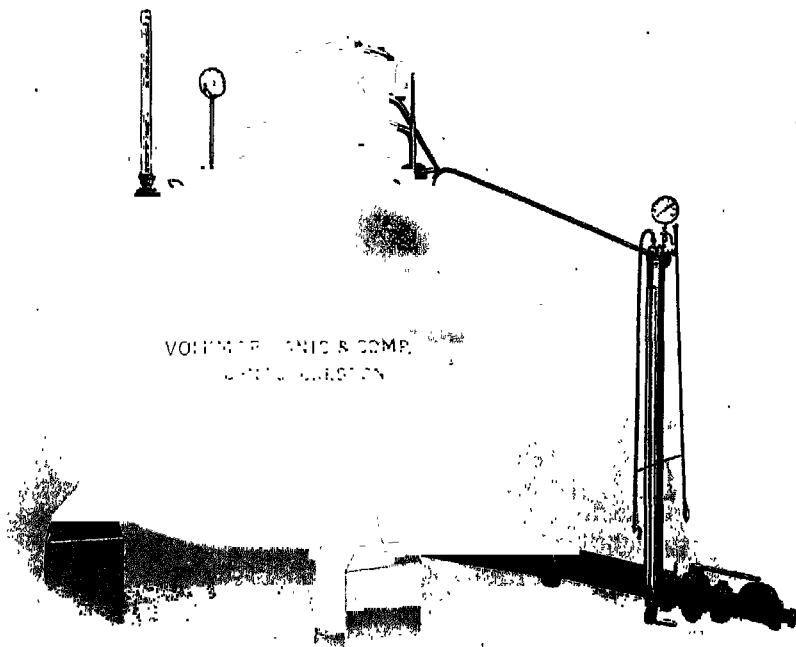



Fig. 66. Fettsäuredestillierblase aus säure- und feuerbeständigem Guß.

Bei diesem Verfahren soll jede Zersetzung durch Überhitzung in der Blase vermieden werden, es entfallen demnach die Verluste durch Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte, ferner Festbrennen von verkoktem Pech an der Blasenwandung mit den dadurch bedingten Schädigungen der Apparatur und des Destillationsgutes[2]. Gegenüber dem Blasenbetrieb soll eine Ersparnis an Wärme- und Kühlwasser erzielt werden.

Die Fettsäure fließt vom Vorratsbehälter *17* durch einen Vorwärmer *1* und umspült hier die von Destillatdämpfen durchstrichene Kühlschlange. Die so vorgewärmte Fettsäure wird durch eine in der Heizvorrichtung *3* liegende Schlange mittels Pumpe *2* durchgedrückt und tritt bei *4* in die Destillierkolonne *5*, in der sie fein verteilt herabrieselt. Hier strömt ihr der bei *6* eintretende, auf 375 bis 400° überhitzte Wasser-

1) Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1922, 42, 221. — 2) Meine Praxis hat dies nur teilweise bestätigt. Heller.

dampf entgegen, belädt sich mit den verdampfbaren Anteilen der Fettsäure und tritt bei *7* aus der Kolonne, um die Kühler *1* und *11* zu durchstreichen. *11* dient als Verdampfer für das durch Pumpe *14* zugeführte, im Kühler *12* niedergeschlagene, im Scheidegefäß *13* abgeschiedene, abdestillierte Wasser, welches auf diese Weise ständig als Dampf in den Destillationsprozeß zurückkehrt. Bei *8* fließt aus der Kolonne kontinuierlich durch den Flüssigkeitsverschluß *9* der Teer ab und wird bei *10* aufgefangen[1]).

Die liegenden Zylinder bieten den Vorteil geringer Steighöhe. Denselben Zweck erreichen andere Konstrukteure mit einer Blase in ovaler Form, wie Morâne jeune in Paris.

Julien Engelhardt in Paris-Neuilly (Fig. 65) verwendet eine ca. 1 m hohe zylindrische Schale von ungefähr 2 m Durchmesser, welche mit einem ebenso großen halbkugeligen Aufsatze als Abschluß verschraubt ist. An der obersten Stelle des Aufsatzes ist der Helm angeschraubt. Außer der offenen Dampfschlange zur Durchführung der überhitzten Dampfes, welche in einer durchlochten Halbkugel in der Mitte der Blase endet, enthält letztere noch eine geschlossene Dampfschlange zur Heizung der Fettsäure. Das auf der Abbildung sichtbare kleine zylindrische Gefäß dient zur Aufnahme des Goudrons unter Luftabschluß, um eine etwaige Entzündung desselben beim Ablassen zu vermeiden. Der Apparat faßt 1800 kg Fett und liefert in 24 Stunden ca. 25 Meterzentner Fettsäure. Allerdings braucht er viel Dampf, hat aber trotzdem wegen seiner einfachen Konstruktion und bequemen Bedienung vielfach Eingang in die Industrie gefunden.

Wegelin & Hübner benutzen ebenfalls niedrige, stehende Blasen mit rundem Boden und einem Aufsatz in Form eines umgekehrten Trichters; in Fig. 79 auf S. 238 ist die Form der Blase deutlich sichtbar. Abb. 66 zeigt eine Blase von Volkmar Hänig.

Dr. Bela Lach[2]) in Wien, dessen Apparat die Firma Krackhardts Nachfolger in Brünn zur Ausführung brachte, wendete eine liegende eiförmige Blase an. Der Dampf tritt nicht frei aus, sondern setzt ein nach Art des bekannten Segnerschen Rades kontruiertes „autodynamisches" Rührwerk, das auf dem Boden der Blase montiert ist, in rasche Umdrehung. Hierdurch soll die Fettsäure intensiv bewegt und die Destillation außerordentlich beschleunigt werden (s. Fig. 81 auf S. 241).

Die Maschinenfabrik Sangerhausen verwendet breite, niedrige stehende Zylinder mit bombierten Böden für direkte Feuerung; bei ihrer neuen Konstruktion mit Heizung vermittels heißen Wassers nach System Frederking[3]) (s. Fig. 84 auf S. 243) ist die gleiche Blasenform in Gebrauch. Die patentgeschweißten Heizwasserrohre sind in die Blasenwandung selbst eingegossen. Näheres über dieses System soll weiter unten ausgeführt werden.

Die Ausrüstung der Blase.

Schwimmer.

Die Blase wird oft mit einem Anzeiger für den Stand der Flüssigkeit versehen. Hierfür haben sich am besten hohle Kupferschwimmer bewährt, welche in einer geeigneten Führung[4]) innerhalb der Blase sich auf- und abwärts

1) Vgl. auch D.R.P. 377217, Borrmann, Lamberts und Fricke, Fraktionierte Kolonnenkondensation zur angeblichen Ersparung der Trennung von Stearin- und Ölsäure durch Pressen. — 2) Bela Lach, Die Stearinfabrikation, S. 83 bis 86. — 3) Vgl. Bd. I, S. 459, Fig. 151. — 4) Vgl. auch die in Fig. 61 dargestellte Konstruktion von Heckmann. Der zylindrische Hohlkörper hat am oberen Rande drei gabelförmige Führungen. Diese spielen in einem oben und unten an der Blase befestigten Gestell aus starkem Kupferdraht, so daß der Schwimmer stets gerade steht und nicht festhaken kann.

bewegen (s. Fig. 67). Auf der oberen Kuppe des Schwimmers ist ein starker Kupferdraht befestigt, der durch eine lose angezogene Stopfbüchse aus der Blase austritt und mittels eines Zeigers auf einer Skala den jeweiligen Stand des Blaseninhaltes anzeigt. Behufs leichterer Beweglichkeit kann der Schwimmer durch ein Gegengewicht, das an einem dünnen Drahtseile über eine Rolle hängt, austariert sein.

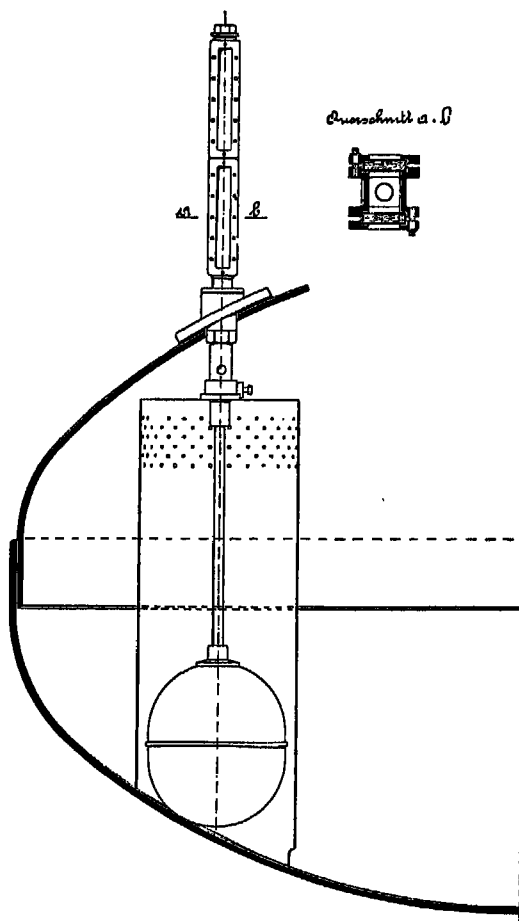



Fig. 67. Schwimmerkonstruktion.

Hierdurch wird vermieden, daß er festhakt und dann falsch anzeigt. Ein Undichtwerden des Schwimmers wird sofort bemerkt, weil er durch Einsaugen von Fettsäure schwerer wird als das Gegengewicht und daher in der Flüssigkeit sofort untersinkt. Bei Schwimmern ohne Gegengewicht kann man das Untersinken leicht mißdeuten, weil infolge der lebhaften Bewegung des Blaseninhaltes während der Destillation der Schwimmer die Schwankungen der Oberfläche in vergrößertem Maßstabe mitmacht, was die Dämpfung durch ein Gegengewicht verhindert. Bei der Destillation unter Vakuum muß das Gegengewicht fortfallen und über den Kupferdraht ein abgedichtetes Glasrohr gestülpt werden.

Thermometer.

Ferner erhält jede Blase ein langes Thermometer, das natürlich in die Flüssigkeit eintauchen muß. Andernfalls zeigt das Thermometer nicht die Temperatur der Fettsäure, sondern die niedrigere Temperatur des Dampfstromes an. Pyrometer ermöglichen bequeme Ablesung, erfordern aber Kontrolle durch Thermometer.

Folgende Anbringungsform des Thermometers hat sich bewährt: An dem Blasendeckel wird ein unten geschlossenes, oben offenes Rohr mittels Flansch fest angenietet, so daß es in die Blase hineinhängt. Es besitzt eine solche lichte Weite, daß die Thermometerhülse mit einem Spielraume von wenigen Millimetern hineinpaßt. Es muß ferner so lang sein, daß es in die Fettsäure auch bei tiefem Stande derselben hineinragt, und wird mit einem wasserfreien schweren Mineralöle von sehr hohem Flamm- und Siedepunkt gefüllt.

Die Thermometerhülse besteht aus zwei durch einen Flansch verschraubten Teilen. Den unteren Teil bildet ein enges Kupferrohr, das nur am unteren Ende an den Seiten mehrere Öffnungen besitzt, damit das Mineralöl unmittelbar benetzen kann. Den oberen Teil bildet ein weites, der Länge nach gespaltenes halbes Kupferrohr, in dessen geschlossene Rückwand eine weiße Skala mit schwarzen Teilstrichen eingesetzt ist, falls Quecksilberthermometer benutzt werden. Diese beginnt bei 100°, geht mit einer Teilung von 5 zu 5° bis zu 350° C, und wird ca. 250 cm lang gemacht, so daß also je 5 cm 5° anzeigen.

Man verwendet in diesem Falle ein langes Quecksilberstabthermometer mit zylindrischem Quecksilbergefäß, welches nur bei 100° eine Marke trägt. Dieses Thermometer wird so in die Hülse eingesetzt, daß die Marke gerade mit dem Teilstriche 100° der zu dem Thermometer passenden Skala zusammenfällt, und wird zur Vermeidung von Brüchen durch Erschütterung im unteren Teile, besonders aber an dem Quecksilbergefäß, sorglich mit Asbestschnüren umwickelt. Der oberhalb des Teilstriches 100° liegende Teil des Thermometers besitzt einen Querschnitt von der Form eines Kreissegmentes ▽. Das Auge des Beschauers ist auf den Mittelpunkt des Segmentes gerichtet und sieht auf der weißen Skala den Quecksilberfaden als ca. $^1/_4$ cm breiten silbernen Streifen auch auf größere Entfernung sehr deutlich; dadurch ist der Destillateur imstande, jederzeit das Thermometer ablesen zu können.

Unerläßlich ist auch die Messung der Temperatur des überhitzten Dampfes vor dessen Eintritt in die Blase. Dazu wird in die Dampfzuleitung zur Blase ein kurzer, liegender T-Stutzen eingeschaltet, in dessen freien Arm ein unten geschlossenes Rohr dicht eingesetzt ist. In dieses Rohr wird ein kurzes, mit Stickstoff oder Kohlensäure gefülltes Quecksilberthermometer gesteckt, das bis über 400° C zeigen muß.

Ein weiterer Hilfsapparat ist das **Manometer**, das in der Zuleitung des überhitzten Dampfes unmittelbar vor dessen Eintritt in die Blase angebracht wird.

Alle Hilfsapparate müssen so angeordnet sein, daß sie bequem übersehen werden können.

Sicherheitsventil.

Die Behörden mancher Staaten verlangen an der Destillationsblase auch ein Sicherheitsventil gegen Überdruck. Diese Forderung ist nicht nur überflüssig, sondern bildet geradezu eine Gefahr für den Destillationsraum, da etwa ausströmende Fettsäuredämpfe sehr leicht in Brand geraten können. Die Blase ist ja nicht vollkommen gegen den äußeren Luftdruck abzusperren, so daß nur durch Einfrieren der Fettsäure im Kühler ein geringer, durch den Einbau eines Reduzierventils in die Dampfzuleitung eng begrenzter Überdruck entstehen könnte. Dieser kann aber durch Öffnen des Heizventils im Kühler sofort beseitigt werden, weil das angewärmte Wasser des Kühlers den Fettsäurepropfen schmilzt. Bei Vakuumdestillation ist das Sicherheitsventil ganz zu verwerfen; wenn es bei Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht vermieden werden kann, so ist das Ableitungsrohr ins Freie und unter Wasser oder Fettsäure (Olein) zu führen.

Lach empfiehlt, das Sicherheitsventil mit einem bis an den Boden der Blase reichenden, unten offenen Rohr zu verbinden, so daß bei entstehendem Überdruck nicht sofort die Dämpfe abblasen, sondern zunächst die flüssige Fettsäure herausgedrückt wird. Natürlich muß auch in diesem Falle die Ableitung aus dem Arbeitsraume herausgeführt werden.

β) Der Überhitzer.

Die Konstruktionen der Dampfüberhitzer sind wie die der Blase sehr mannigfaltig.

Slama[1]) benutzt Kupferrohre, welche durch U-Rohre verbunden und in drei bis vier Gruppen vereinigt übereinander angeordnet sind. Das System hat sich jedoch nicht sonderlich bewährt.

Morâne jeune in Paris baut seinen Überhitzer, ebenso wie Engelhardt in Paris, aus Gußeisen in Flaschenform und verbindet die einzelnen Elemente durch U-Rohre (Fig. 68).

F. Heckmann in Berlin stellt einen Überhitzer aus S-förmig gebogenen Rohren aus Gußeisen zusammen, welche, durch profilierte Kupferringe abgedichtet, eine Schlangenlinie bilden. Dieser Überhitzer hat sich gut bewährt, da die Dichtungsstellen gegen die Einwirkung der Heizgase durch das Mauerwerk geschützt sind.

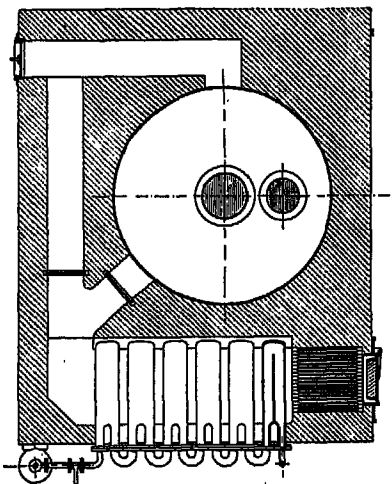
Fig. 68. Überhitzer mit Flaschenkörpern.

Die Nachteile, welche eine Verbindung der zur Überhitzung des Dampfes dienenden Rohre oder Flaschenkörper mit Hilfe von U-Stücken mit sich bringt, vermeidet auch der von der Firma Heinrich Hirzel in Leipzig-Plagwitz konstruierte Überhitzer, welcher in Fig. 69 dargestellt ist.

Der Dampf tritt an der Stirnseite des Überhitzers durch Ventil *A* in ein weites horizontales, in Mauerwerk liegendes Verteilungsrohr ein, von welchem fünf Überhitzungsrohre in paralleler Schaltung in das Innere des Überhitzers eintreten. Jedes dieser Überhitzungsrohre stellt eine aus gezogenem Mannesmannrohr bestehende Schlange dar, welche den Überhitzer in 10 Hin- und Hergängen durchläuft und schließlich oberhalb der Eintrittsstelle wieder aus ihm austritt. Die Seitenansicht zeigt die Anordnung eines solchen Schlangensystems. Die austretenden Enden der Überhitzungsschlangen münden wieder in ein horizontales weites Sammelrohr, welches über dem Verteilerrohr liegt. An dieses Sammelrohr ist das mit Manometer ausgerüstete Dampfableitungsventil *B* angeschlossen. Bei diesem System der Überhitzung wird die gesamte Rohroberfläche als Heizfläche ausgenutzt, weil die vom Dampf durchströmten Schlangen in ihrem ganzen Lauf in dem von den Heizgasen der Feuerung erfüllten Raume liegen. Die Breite der Überhitzeranlage beträgt etwa $2^1/_4$ m, die Länge etwas weniger als 3 m, die Höhe über Boden etwa $2^1/_4$ m, die Tiefe der Fundamentierung usw. etwas weniger als 1 m.

Einzelne Konstrukteure bauen die Überhitzer vor oder unter die Destillationsblase ein, während andere ihn durch eine separate Feuerung heizen.

Kann man die Feuerzüge, welche um die Blase führen, durch Schieber ganz oder teilweise absperren, so ist der Einbau unter oder vor der Blase und die Heizung

1) D.R.P. 58919, vgl. Fischers Jahresbericht 1891 37 1160

mit einer gemeinsamen Feuerung insoweit vereinfachend, als der bedienende Arbeiter seine ganze Aufmerksamkeit auf den Destillationsapparat konzentrieren kann und nicht genötigt ist, von Zeit zu Zeit zur Bedienung der zweiten Feuerung des Überhitzers sich anderweitig zu beschäftigen. Außerdem aber werden bei Wegfall der zweiten Feuerung die Betriebskosten der Anlage durch den Minderverbrauch an Kohle verringert. Immerhin kann die Einmauerung des Überhitzers in die Feuerung der Blase bei unzweckmäßiger Anlage der Feuerung zu Übelständen führen. So berichtet Lach[1]) einen allerdings wohl sehr ungewöhnlichen Fall, in welchem es bei einer Inbetriebsetzung nicht gelang, die Blase über 150° zu bringen, während der Überhitzer bereits weißglühend war und schließlich durch den Dampfdruck auseinanderriß.

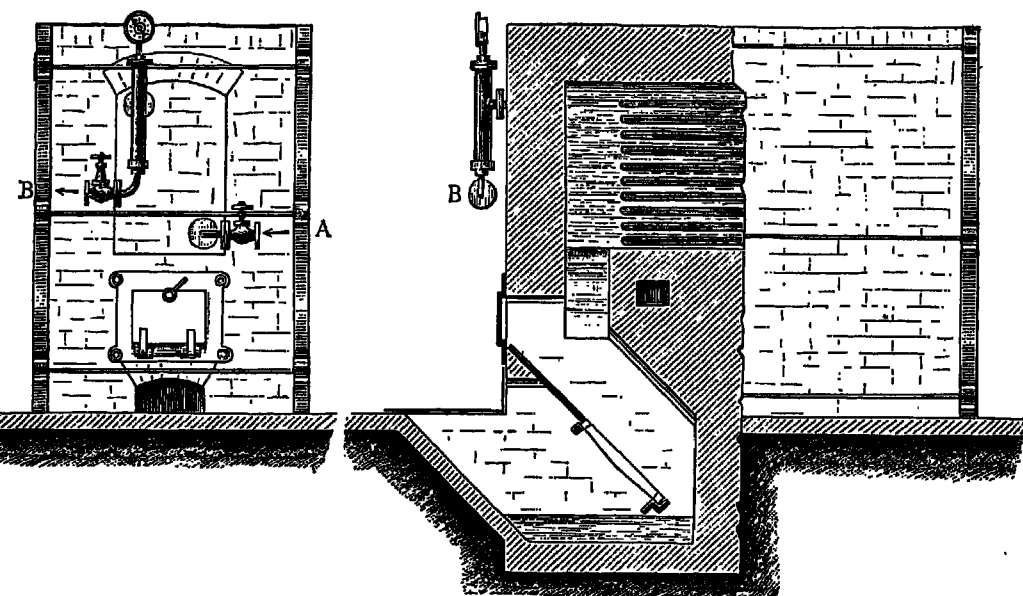



Fig. 69. Überhitzer von Heinrich Hirzel, Markranstädt bei Leipzig.

H. Hirzel in Leipzig, Slama in Prag und Krackhardt in Brünn haben eine separate Feuerung für den Überhitzer, während z. B. Engelhardt in Paris denselben vor die Blase legt und diese selbst nur mit den Abgasen des Überhitzers heizt. Heckmann in Berlin legt seine S-förmigen Überhitzerrohre direkt unter die liegende Destillationsblase und heizt ebenfalls die Blase nur mit den Abgasen des Überhitzers.

Die Einmauerung des Überhitzers und der Blase.

Die Verbindungen der einzelnen Überhitzerrohre müssen außerhalb des Bereiches der Heizgase liegen, weil sonst Undichtigkeiten der Verbindungstellen unvermeidlich wären. Wegen der Gefahr des Durchbrennens dürfen auch die Rohre selbst nicht von der Stichflamme direkt berührt werden. Zur Vermeidung dieser Schädigung setzt Heckmann, der seinen Überhitzer unmittelbar hinter

1) Lach, Die Stearinfabrikation, S. 88.

die Feuerbrücke legt, denselben etwas tiefer als die Feuerbrücke und hüllt die ersten 3 bis 4 Rohre in eine leichte Schicht von Schamottemörtel ein, damit sie der großen Hitze der Stichflammen widerstehen können.

Auch die Blase ist vor der Einwirkung der Stichflamme zu schützen. Die Fettsäuren sind sehr empfindlich gegen lokale Überhitzung. Sie werden hierdurch unter Dunkelfärbung und Bildung unverseifbarer Kohlenwasserstoffe zersetzt, brennen an und setzen sich an die Wände der Blase fest. Durch angebrannte Fettsäure wird naturgemäß die Wärmeleitung der metallischen Wand verschlechtert, ebenso wie Kesselstein die Wärmeleitung im Dampfkessel beeinträchtigt. Das Metall selbst, besonders Kupfer, leidet an solchen Stellen, an welchen sich verkohlte Fettsäure angelegt hat, weil die Kühlung durch die im Innern der Blase befindliche Fettsäure ausgeschaltet wird und beispielsweise Eisen Inkohlung erfährt.

Natürlich ist der Boden der Blase den Stichflammen am meisten ausgesetzt; deshalb empfiehlt es sich, entweder die Blase mit ihrer ganzen Bodenfläche auf Mauerwerk zu stellen und nur letzteres, nicht aber den Boden der Blase selbst, direkt zu heizen, oder den Feuerrraun zu überwölben, und die Heizgase unter dieser Wölbung hindurch und dann erst unter den Boden der Blase zu leiten (Feuerzüge). Die Heizgase werden auf diese Weise genügend abgekühlt, um dann, ohne Schaden anzurichten, den Boden und die Seitenwände, soweit dieselben innen von Fettsäure bespült sind, zu bestreichen. Allerdings dauert das Anheizen bei derartiger Einmauerung etwas länger, aber die Fettsäuren und das Material der Apparate werden geschont.

Die zweite Art der Einmauerung, die Blase auf Feuerzüge zu stellen, hat gegenüber der ersteren, die Blase auf das geheizte Mauerwerk selbst aufzusetzen, den Vorteil, daß der Blasenboden von den Heizgasen selbst getroffen und die Regulierung der Heizung erleichtert wird, wogegen bei Aufsatz der Blase auf kompaktes Mauerwerk dieses sich nur langsam erwärmt, dann aber lange Zeit heiß bleibt und sich nicht, wenn nötig, im Laufe der Destillation rasch abkühlen läßt. Ebenso braucht auch die Abkühlung der Blase nach der Destillation unverhältnismäßig lange Zeit, so daß die Entleerung des Apparates verzögert wird, und lange Betriebspausen entstehen. Dies fällt ganz besonders bei der Blasenreinigung ins Gewicht, da die Blase in zu heißem Zustande nicht befahren werden kann[1]).

Um eine raschere Abkühlung der Blase zu ermöglichen, kann man auch unter den Feuerungen sowohl der Blase wie des Überhitzers offene Rohre (Feuerungskühler) anbringen, welche aus einer hinter dem Überhitzer aus der Hauptdampfleitung abgezweigten Dampfzuführung mit überhitztem Dampf gespeist werden. Über die Anwendung dieser Dampfzuführungen wird später[2]) Näheres gesagt werden.

γ) Der Kühler.

Die Kühlrohre müssen ebenso wie der Helm der Blase aus Kupfer hergestellt werden, da Eisen die destillierende und sich an den Wänden kondensierende Fettsäure durch Bildung von Eisenseifen gelb färbt. Eine solche Färbung läßt sich nicht mehr vollkommen auswaschen[3]), während die grünen Kupferseifen durch eine einfache Waschung mit verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt werden können.

---

1) Über Blaseneinmauerung vgl. auch B. Guszter, Seifens.-Ztg. 1914, 640. — 2) Siehe S. 251 u. 252. — 3) Betr. Reinigung bzw. Entfernung von Eisenverbindungen durch 0,5% Oxalsäure oder auch anderer organischer Säuren, vgl. D.R.P. 309157 und Zus.-Pat. 309275 der Elektro Osmose A. G

Man unterscheidet zwei Kühlsysteme, welche oft miteinander verbunden werden, Luftkühler und Wasserkühler.

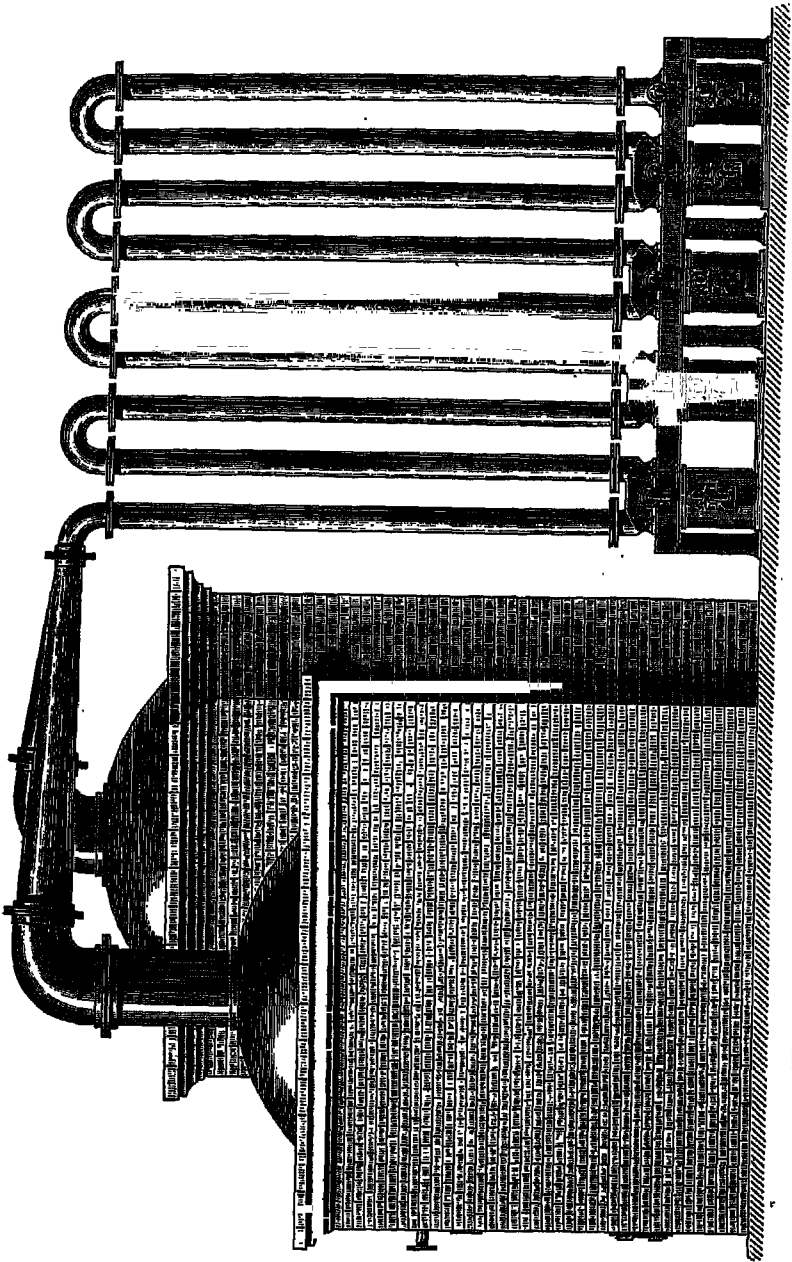



Fig. 70. Destillationsanlage mit Luftkühlung von Friedr. Heckmann in Berlin.

Luftkühler.

Die Luftkühler (s. Fig. 70, Destillationsanlage mit Luftkühlung von Fried- [illegible] bis 5 [illegible] 3 m [illegible]

ca. 250 bis 600 mm weiten, ineinander mündenden U-förmigen Rohren, die alle in der Mitte des unteren Bogens ein Ablaufrohr und daran anschließend eine kurze, verjüngte Kühlschlange (mit Wasserkühlung) besitzen. Das letzte Rohr endigt schließlich gleichfalls in einem kleinen Wasserkühler (s. a. Fig. 71). Gegen die Luftkühler ist eingewendet worden, daß der Anschaffungspreis hoch ist, und sie infolge rascher Abnutzung viele Reparaturen erfordern, nicht mehr als Wasserkühler leisten und nur den Destillationsraum heizen, aber nicht, wie die letzteren, kostenfrei große Mengen heißen Wassers, das in Fettbetrieben nie in zu großer Menge vorhanden sein kann, liefern, daß sie unverhältnismäßig viel Raum einnehmen und relativ hohe Destillationstemperaturen erfordern. Hierdurch würden naturgemäß die Fettsäuren dunkel und zersetzen sich in der Blase. Die bei Luftkühleranlagen oft notwendige Erhöhung der Destillationstemperatur wird meistens durch Annahme eines infolge der Länge des Kühlers auftretenden Gegendruckes erklärt. Bei hinreichender Weite der Rohre kann aber ein solcher in erheblichem Betrage kaum auftreten, so daß der erwähnte Übelstand wohl in der Regel mit sonstigen Mängeln der Anlage zusammenhängen dürfte.

Fig. 71. Luftkühler von Volkmar Hänig, Heidenau.

Lach[1]) erzählt folgenden extremen Fall aus seiner Praxis: „In einer Fettsäurefabrik war eine Luftkühlung von sehr großen Dimensionen eingerichtet. Die einzelnen Kühlrohre erreichten eine Länge von 11 m, die Gesamtlänge der Rohre betrug über 100 m. Diese Kühlung diente für 2 gußeiserne Blasen von je 35 hl Inhalt, mit einer Bodenstärke von 80 mm. Die Betriebsresultate waren erschreckend; abgesehen von etwa 15% Rückstand, waren die Destillate von dunkler Farbe, sehr reich an Kohlenwasserstoffen und von durchdringendem Geruche nach Acroelin. Außerdem hatte man noch Betriebsverluste bis zu 17% infolge Bildung von unkondensierbaren Gasen."

Hausamann[2]) zeigt Vor- und Nachteile der Luftkühlung und Wasserkühlung und schlägt schließlich im Gegensatz zu den älteren auf- und absteigenden Luftkühlrohren, bei welchen die schweren Destillatdämpfe in den Rohren hochgetrieben werden mußten, einen liegenden, aus der Kohlenwasserstoff-Destillationsweise her bekannten Luftkühler vor, der die Dämpfe spiralförmig allmählich abwärts

1) Lach, Die Stearinfabrikation, S. 91. — 2) Hausamann, Chem.-Ztg. 1926, 41.

führt. Von Zeit zu Zeit werden daraus die Kondensate mittels kugelförmiger Zwischenstücke in die gewöhnlichen kleinen Kühlschlangen abgeleitet. An einigen Zwischenstücken können Probehähnchen angebracht werden und die Fraktionierung nach Maßgabe der hier abgezogenen Kondensate durch Versetzung der Kugelstücke verbessert werden. Die liegende Aufstellung beansprucht natürlich mehr Grundfläche, immerhin wird sie die Destillation, ob mit oder ohne Vakuum, nur erleichtern.

Wasserkühler.

Als Wasserkühler verwendet man eine in ein schmiedeeisernes zylindrisches Reservoir eingebettete kupferne Schlange, die sich gegen ihr Ende zu ein wenig verjüngt[1]). Am Kühlreservoir ist unten ein Eintrittsrohr für kaltes Wasser, und oben ein Überlauf für das erhitzte Wasser angebracht, um dem destillierten Gut durch Gegenströmung möglichst rationell Wärme zu entziehen. Das ablaufende

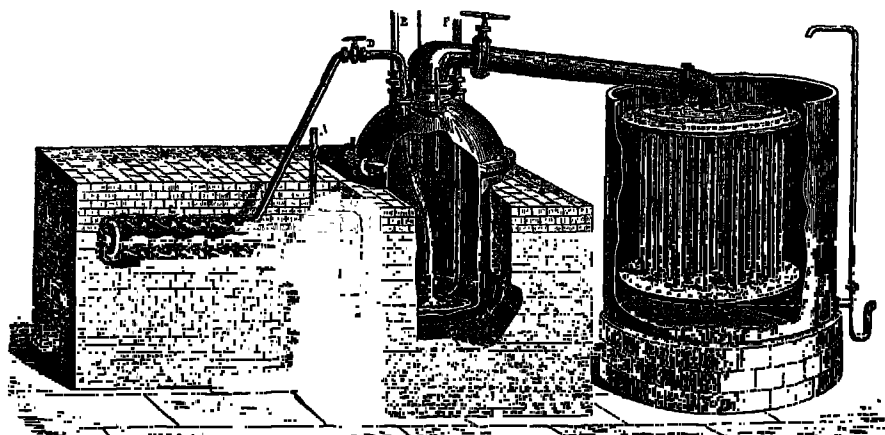



Fig. 72. Destillationsanlage mit Wasserkühler nach Moràne aîné.

heiße Wasser wird im Dampfkesselbetriebe oder in der Stearinfabrik weiter verwendet. Das Reservoir besitzt eine offene Heizschlange für direkten Dampf, um, hauptsächlich zu Beginn der Destillation, das Kühlwasser anwärmen zu können, da sonst im unteren Teile der Schlange durch erstarrte Fettsäuren Verstopfungen eintreten könnten. Zur Vermeidung von Verstopfungen des Kühlers hat Moràne aîné in Paris einen Reihenkühler benutzt, welcher aus einer Reihe parallel geschalteter Kühlrohre besteht (s. Fig. 72). Da eine gleichzeitige Verstopfung aller dieser Rohre unwahrscheinlich ist, so bietet die Konstruktion erhöhte Sicherheit gegen „Einfrieren" des Kühlers. Dieses läßt sich aber auch ohne besondere Konstruktionen durch aufmerksame Regulierung der Kühlwassertemperatur verhüten. An der Seite des Reservoirs bringt man unten vorteilhaft ein Mannloch an, um von Zeit zu Zeit, besonders bei hartem oder schlammigem Wasser, das Gefäß und die Schlange leicht reinigen zu können. Der Durchmesser des Reservoirs und der Windungen der Schlange ist so zu wählen, daß man den Kühler innerhalb

1) Direkte Berieselungskondensation dürfte allein kaum mehr verwendet werden. Urbach & Slama verwendeten dafür einen Zylinder mit wasserberieselten Tellern und diesen gegenüberstehenden Streifblechen (D.R.P. 81482, Biedermanns Jahrbuch 18, 276), vgl. auch S. 217. Andere Konstruktionen s. S. 232.

und außerhalb der Windungen befahren kann. Vielfach wird auch der Reihenkühler dem Schlangenkühler vorgeschaltet.

Kombinierte Kühler.

Ein derartiger Wasserkühler wird zur Entlastung der Kühlschlange vorteilhaft mit einer Luftkühlung kombiniert. Die Schlange kann in diesem Falle kleiner dimensioniert werden, und auch der Wasserverbrauch wird geringer. Man verlängert zu diesem Behufe das Verbindungsrohr vom Helm bis zur Kühlschlange, so daß es als Luftkühler wirkt. Hierbei empfiehlt es sich, dieses Rohr U-förmig zu knicken, d. h. also, vor dem Kühler ein kurzes, U-förmiges, nach abwärts gebogenes Rohr ohne Verjüngung einzuschalten, an dessen tiefster Stelle ein in eine kurze Kühlschlange endigendes verjüngtes Rohr angeschlossen ist. Diese kleine Schlange ist gleichfalls in einem Kühlkasten mit Zu- und Ablauf für Wasser eingebettet; man schaltet auf diese Weise ein Element des oben beschriebenen Luftkühlertyps vor die Kühlschlange. Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß die Kondensfläche vor dem Kühler vergrößert, und daß das in dem Verbindungsrohr von Helm und Kühler, dem sog. „Überflügelrohr", bereits kondensierte Gut durch die kleine Schlange abgeleitet wird. Der große Kühler wird also entlastet und kann daher kleiner und billiger angelegt werden. Außerdem kann man auch mit dieser Vorkühlung eine Fraktionierung erreichen, da ein Teil der festen Fettsäuren bei höherer Temperatur siedet und demgemäß auch früher als der flüssige Anteil kondensiert. Deshalb erhält man von der kleineren, am Luftkühler angesetzten Schlange eine Fraktion mit wesentlich härterer Fettsäure, welche nach Lach ohne Pressung oder bereits nach einer Kaltpressung ein Stearin vom Schmelzpunkt 50° C — sog. Weichstearin — liefere, das in solchen Kerzenfabriken, welche kein Paraffin verarbeiten, für geringere Qualitäten mit Vorteil verwendet werde. Allerdings ist dasselbe Resultat auch bei Vereinigung beider Fraktionen nach einer Kaltpressung zu erreichen. Rosauer hat, ohne zu fraktionieren, jahrelang Kerzen dritter Qualität aus nur kaltgepreßtem Material und ohne weitere Zusätze in einer deutschen Stearinfabrik hergestellt, denen man die Minderwertigkeit des Materials nicht angesehen hat. Es kommt für dieses Ergebnis ohne Fraktionierung in erster Linie auf die richtige Auswahl der Rohmaterialien an.

Dieses kombinierte System von Luft- und Wasserkühlung wurde von Morâne jeune in Paris eingeführt, von Heckmann in Berlin übernommen und von Lach (s. Fig. 81 auf S. 241) noch weiter ausgestaltet. Dieser verlängert, wie Heckmann, das Überflügelrohr ganz bedeutend und dimensioniert es sehr groß, damit es als Luftkühler wirkt. Statt des U-förmigen Luftkühlers von Heckmann schaltet Lach aber einen kleinen Wasserkühler (s. o.) ein und führt dann die hier noch nicht kondensierten Gase in den großen Schlangenkühler. In das lange Überflügelrohr baut er ein Spiralrohr ein, durch welches er die zu destillierende Fettsäure in die Blase leitet. Hierdurch erzielt er eine Vorwärmung der Rohfettsäure bis nahe an die Destillationstemperatur und spart so an Heizmaterial, während gleichzeitig eine so intensive Abkühlung des Destillats erzielt wird, daß der kleine Wasserkühler bei richtig eingestellter Kühlung zwei Drittel des Destillates als erste Fraktion liefert[1]). Nach Lachs Mitteilungen[2]) soll diese Art der Kühlung im Kühler „partielles Vakuum" erzeugen, d. h.: der Druck soll bereits in relativer

1) Das Lachsche System wird von der Firma Krackhardts Nachfolger in Brünn ausgeführt und ist später auch von der Königsfelder Maschinenfabrik A.-G. in Brünn und Wegelin & Hübner in Halle a. S. übernommen worden. — 2) Lach, Die Stearinfabrikation, S. 93.

Nähe der Blase so stark absinken, daß der Druckausgleich rascher durch die destillierenden Dämpfe als durch Verbindung mit der äußeren Atmosphäre erfolgt. Ein derartiges lokales Vakuum kann allerdings trotz ungestörter Verbindung des Apparates mit der äußeren Atmosphäre dynamisch bestehen, statisch würde es sich ja durch Einziehen von Luft in den Kühler sofort ausgleichen. Dadurch müßte dann sogar eine der Bewegung der Dämpfe entgegengerichtete Rückwärtsbewegung im Kühler eintreten. Die guten Resultate des Lachschen Systems sind aber wohl einfacher so zu erklären, daß durch die energische Kühlung die Bildung eines Überdrucks in der Blase eingeschränkt wird.

Ein ähnlicher Gedanke scheint dem früher nach Angaben von Hugues[1]) von der Firma Morâne jeune in Paris ausgeführten Apparat zugrunde gelegen zu haben. Hugues kondensierte die Fettsäuredämpfe sehr energisch durch Einpressen von Wasserstaub in den Kühler. Den gleichen Effekt strebte die Wiener Apollokerzenfabrik[2]) durch Einbau eines mit Prellkapseln und direkter Wasserberieselung versehenen Fettsäurekondensationszylinders an.

Da die Fettsäuredämpfe immer wechselnde Mengen nicht kondensierbarer, die Schleimhäute und Augen reizender Gase, z. B. Acrolein, besonders gegen Ende der Destillation, mit sich führen, darf die Kühlschlange nicht mit einem geraden Auslaufschnabel in das Vorlagegefäß münden, sondern der Schnabel muß ∽-förmig aufgebogen sein. Auf diese Weise müssen die Gase einen mit Destillat gefüllten Flüssigkeitssack passieren, in dem sie kondensiert, bzw. gelöst und so unschädlich gemacht werden. Der Teil dieser Gase, welcher nicht kondensiert oder gelöst werden kann, wird durch ein Rohr, das auf dem ∽-Bogen aufgesetzt ist, über das Dach des Destillationsraumes ins Freie oder besser unter Wasser abgeführt (vgl. auch „Dunstableitung" auf S. 233).

d) Die Vorlagen.

Aus der Kühlschlange fließen die Fettsäuren, soweit sie wasserhaltig ablaufen, in der Regel zunächst in einen Separator (Wasserabscheider), welcher die Fettsäure von dem Kondenswasser möglichst vollkommen trennen soll. Die Separatoren[3]) können eine beliebige Form haben, sollen jedoch im Innern eine Vorrichtung enthalten, wie sie in Fig. 73 schematisch dargestellt ist.

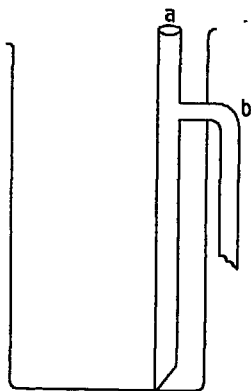



Fig. 73. Separator.

Die Wirkungsweise dieses Separators ist ohne weiteres klar. Durch das verschiedene spezifische Gewicht von Wasser und Fettsäuren trennen sich diese sehr rasch in zwei Schichten, von denen die untere schwerere, das Wasser, durch das unten und oben offene Rohr *a* und weiter durch das Ableiterohr *b* angeführt wird, während im Separator nahezu reine Fettsäure zurückbleibt, welche in die eigentlichen Vorlagen geleitet wird. Die Separatoren und Vorlagen müssen aus Reinaluminium[4]) oder Kupfer oder mit Blei ausgelegt sein, und die Rohre *a* und *b* gleichfalls aus diesen Materialien hergestellt werden. Das Rohr *a* wird am oberen Ende offen-

1) Hugues, Fischers Jahresbericht 1895, **41**, 1062. — 2) D.R.P. 56975. Fischers Jahresbericht 1891, **37**, 1169. — 3) Vgl. auch über Separatoren Bd. I, S. 580 u. 706. — 4) Über Korrosionen des Aluminiums in der Destillationsapparatur vgl. Normann, Ztschr. f. angew. Chem. 1925, 830 und die bemerkenswerte Anregung von Holde, Seifens.-Ztg. 1925, 1030; vgl. ferner Waeser, Chem. Fabrik 1928, S. 18.

gelassen, damit die dünne Decke von erstarrter Fettsäure, welche bisweilen auf dem darunterstehenden Wasser nach einer längeren Betriebspause stehenbleibt, leicht durchstoßen werden kann.

Reines 99- und höherprozentiges Aluminium hat sich in der Praxis so trefflich bewährt, daß es für die vorliegenden Zwecke, dann auch für die Aufbewahrung der reinen Destillatfettsäuren, bevor sie abgezogen werden, mehr und mehr Eingang gefunden hat. Insbesondere treten keine Verfärbungen der Fettsäure ein. Nach H. Heller ist auf porenfreies Material, insbesondere auf porenfreie Schweißstellen zu achten, da solche das Vakuum der Apparate stark beeinträchtigen können. Da Aluminium mechanisch wenig widerstandshäfig ist, so korrodieren daraus hergestellte Vorlagen an den Stellen, wo der Destillatstrom auf die Wandungen aufschlägt, ziemlich rasch. Heller empfiehlt, an solchen Stellen leicht auswechselbare Prellbleche anzuheften.

Das ablaufende[1]) Wasser führt sehr häufig nicht unerhebliche Mengen von Fettsäuren, teilweise in Form von Kupferseifen, mit und wird deshalb mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, ehe es in die Kanalisation geleitet wird. Da auch die Fettsäuren selbst oft gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung von Kupferseifen behandelt werden, bevor man sie weiter verarbeitet, so verwenden viele Fabriken die beschriebenen Separatoren nicht, sondern fangen die destillierte Fettsäure in offenen Vorlagen auf und leiten sie von dort mitsamt dem Kondenswasser in die Empfangsbehälter. Von diesen muß natürlich wegen der zu bewältigenden größeren Flüssigkeitsmengen eine größere Anzahl vorhanden sein. In den mit einer direkten Dampfschlange versehenen Behältern kocht man in manchen Fabriken das Kondenswasser mit der Fettsäure zusammen unter Zusatz von Schwefelsäure aus. Dabei wird die Wärme des noch heißen Kondenswassers nutzbar gemacht und dadurch Dampf zum Anwärmen des Wassers erspart. Da hierbei die Schwefelsäure des Waschwassers, welche im Überschuß vorhanden sein muß, nicht vollkommen ausgenutzt wird, und das Wasser sehr wenig verunreinigt ist, so verwendet man dort dieses saure Wasser entweder zur Zersetzung der metallseifehaltigen Autoklavenfettsäuren oder zur Läuterung nur schwach verunreinigter Neutralfette vor der Spaltung.

Fig. 74. Dunstableitung (schematisch).

Bei gut geleiteter Destillation werden beim Kochen dieses Kondenswassers mit Säure keine nennenswerten Mengen nicht absorbierbarer bzw. die Schleimhäute angreifender Gase in Freiheit gesetzt. Zuweilen schützt man sich gegen solche üblen Gerüche dadurch, daß man alle Gefäße mit Deckeln versieht, welche außer einem Mannloch in möglichst großer Entfernung von diesem sog. Dunstrohre erhalten, welche die Gase ins Freie abführen. Diese Einrichtung hat noch den zweiten Vorteil, daß der beim Kochen entstehende Wasserdampf nicht den Arbeitsraum erfüllt, sondern durch das Dunstrohr abgeleitet wird.

1) Vgl. über Kanalisierung einer Stearinfabrik Rosauer, Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 1281, 1348, 1370, 1398.

In solchen Fabriken, welche in dicht bevölkerten Ortschaften liegen, und denen deshalb die Behörden strenge Vorschriften zur Vermeidung übler Gerüche auferlegen, empfiehlt es sich, diese Dunstrohre nicht offen über Dach zu führen, sondern geschlossen abwärts zu leiten, an einer bestimmten Stelle ein wenig zu verengen und unmittelbar unter dieser mit einer Körtingschen Streudüse zu versehen. Das Dunstrohr endigt dann, wie auf Fig. 74 schematisch dargestellt ist, schließlich in einem Wassertopf, welcher ein wenig über seinem Boden ein Ablaufrohr besitzt, das wieder direkt in den Sammelbehälter für die Fabrikabwässer unter Wasser mündet. Die Streudüse, welche das Rohr mit einem feinen Regen erfüllt, erzeugt an sich schon in dem hinter ihr liegenden Teile des Dunstrohres bis zum Kochbottich ein geringes Vakuum, durch welches die Dämpfe angesaugt werden, außerdem kondensiert das kalte Wasser der Streudüse die abziehenden Wasserdämpfe, wodurch das Vakuum vergrößert, also die Saugwirkung verstärkt wird. Die kondensierten Dämpfe werden unter Wasser abgeführt, so daß üble Gerüche in jedem Falle vermieden werden.

Mehrere solcher Dunstrohre können übrigens vor einer Streudüse vereinigt werden, so daß der Wasserverbrauch nicht übermäßig groß wird. Die Verwendung dieser Dunstrohre empfiehlt sich nicht nur bei allen Kochgefäßen, sondern auch bei dem Abzugsrohr des Destillationskühlers, ferner bei allen Räumen, in welchen Neutralfette ausgeblasen werden, sowie bei den Säuerungsapparaten, da die in diesen Gefäßen vorgenommenen Operationen kaum ohne Verbreitung lästiger Gerüche durchgeführt werden können[1]).

Fig. 75. Oberteil eines barometrischen Kondensators.

Bei Vakuumdestillation entweichen nichtkondensierbare Gase natürlich durch den Auspuff der Pumpe mit vorgeschaltetem, die kondensierbaren Gase niederschlagendem barometrischen Kondensator (s. Fig. 75).

ε) Die Goudrongefäße.

In manchen Betrieben drückt man den Destillationsrückstand (Teer oder Pech) nach beendeter Destillation mit Hilfe von Dampfdruck aus der Blase. Dieses Verfahren ist wenig zu empfehlen, weil durch Erstarren des Teers oder Pechs in der Abblaseleitung die Blase undicht werden kann. Diejenigen Anlagen, bei welchem der Goudron in ein tieferliegendes Montejus abgelassen wird, um von dort der Acidifikation (bzw. das Pech der Füllungen in die Versandfässer) zugeführt zu werden, sind die besten. Das Absaugen des Teers oder Pechs in ein unter Vakuum stehendes Gefäß ist nur dann nicht empfehlenswert, wenn Blasen, die nicht für Vakuumdestillation konstruiert sind, durch den äußeren Luftdruck eingedrückt werden können, sobald der Luftzutritt durch einen erstarrten Fettsäurepfropfen im Kühler verhindert wird.

1) Über Entlüftung s. a. Ohmann, Chem. Centralbl. 1912, I, 1426; ferner Sinzig, Gesundheitsingenieur 1924, 47, 493.

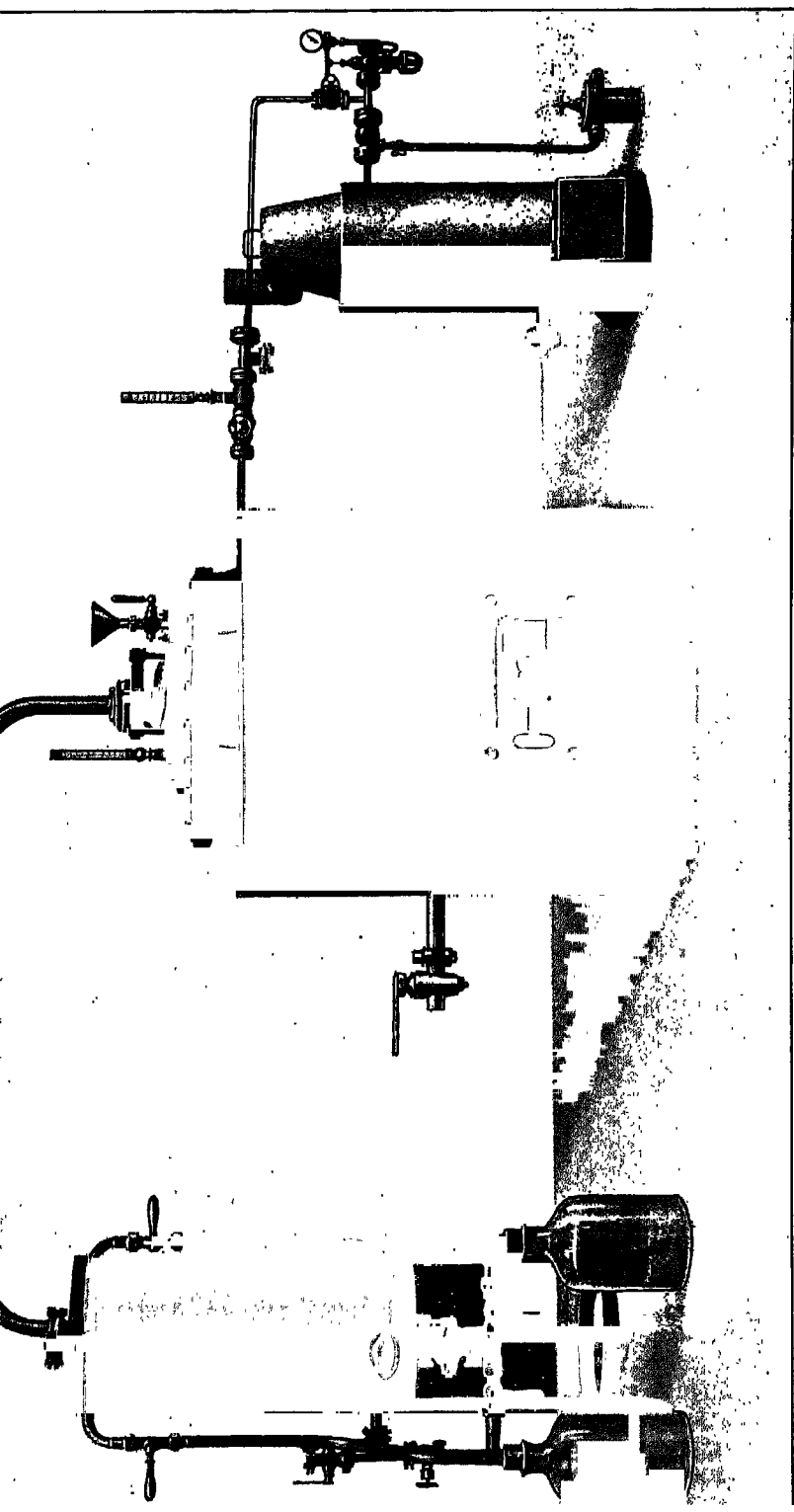



Fig. 76. Versuchsanlage zur Fettsäuredestillation unter Vakuum von Volkmar Hänig & Co.

Einzelne Fabriken lassen den Teer oder das Pech in offene, tragbare oder fahrbare Gefäße ab und füllen aus diesen den Montejus bzw. die Versandfässer. Auch dieses Verfahren ist zu beanstanden, da beim Ablassen des heißen Goudrons eine Entzündung desselben an einer undichten Stelle der in der Nähe befindlichen

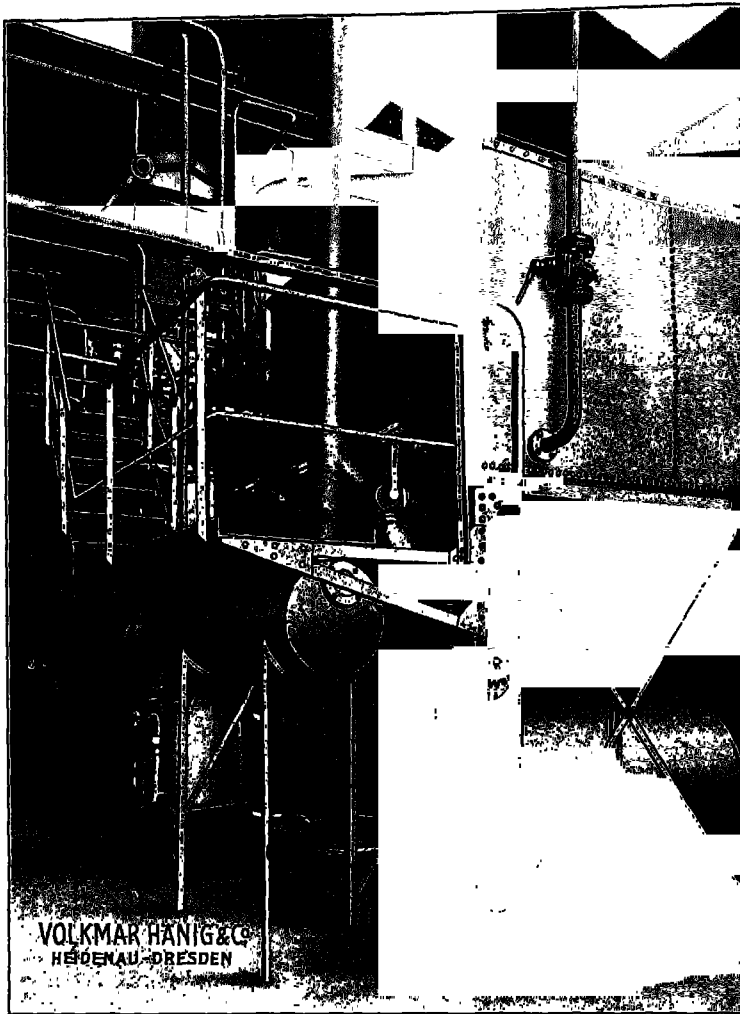



Fig. 77. Vakuumdestillation: Empfangsstation.

Blasenfeuerung leicht möglich ist; denn auch bei bereits gelöschtem Feuer kann das Kesselmauerwerk noch genügend heiß sein, um etwa entweichende Gase zur Entzündung zu bringen. Will man aber so lange warten, bis jede Entzündungsgefahr ausgeschlossen ist, so würde die Destillationsblase zu lange Zeit außer Betrieb stehen müssen. Im Interesse der Feuersicherheit ist sogar zu empfehlen, die Goudronableitung durch die Wand des Destillationsraumes nach außen zu führen,

ronvorlage also im Freien oder in einem Raume, in welchem nicht
er hantiert wird, aufzustellen.

4. Die Destillation unter Vakuum.

Vorteil der Destillation unter Vakuum liegt neben der Herabsetzung
ationstemperatur in der Beschleunigung der Destillation, also in einer

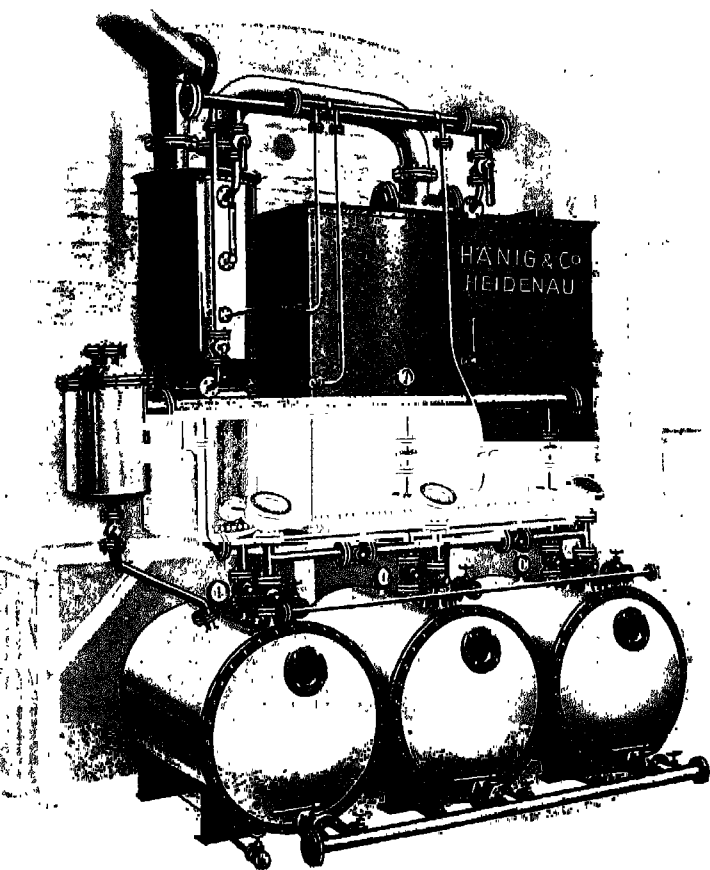



Fig. 78. Wasservor- und Hauptkühler (Vakuumdestillation).

Leistungsfähigkeit der Anlage, sowie in einer bedeutenden Ersparnis
pf und Brennmaterial[1]).

---

[1]) ber die (technisch nicht ausgeführte) Vakuumdestillation ohne überhitzten
gl. Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 470. Über die verschiedene Bewertung der Vor-
eile der Vakuumdestillation vgl. Lach, a. a. O. S. 95; vgl. auch D.R.P. 426233,
r Continentalen A.-G. für Chemie; H. Voß, Vakuumdestillation, Chem.-Ztg.
3.

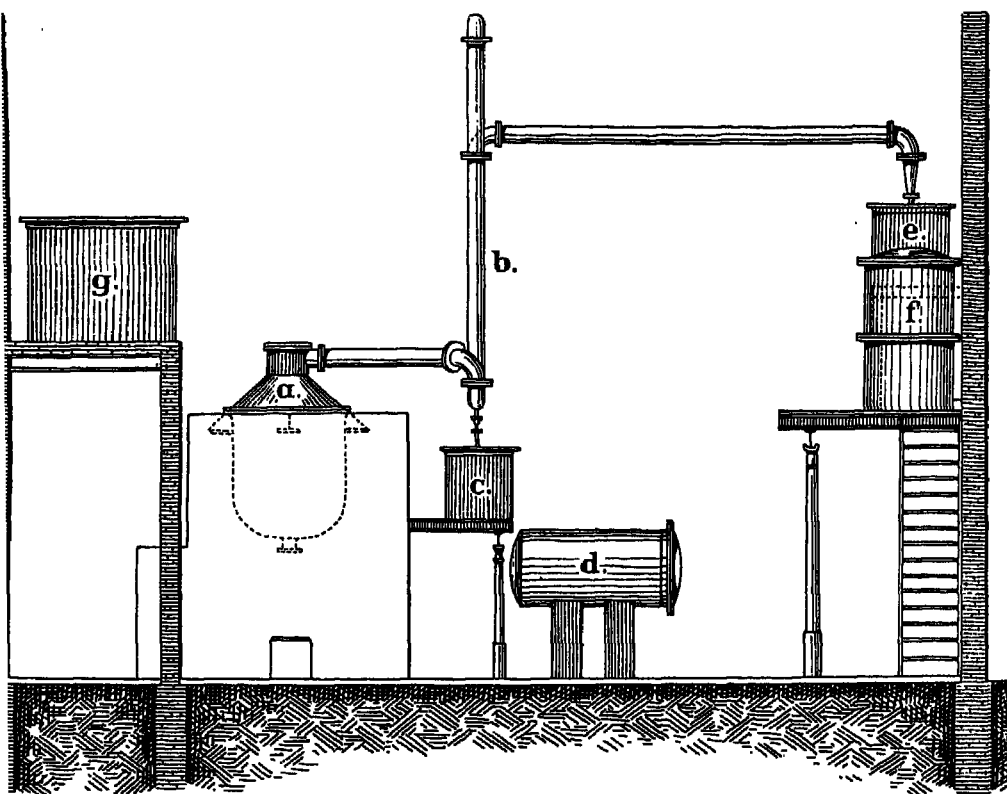



Fig. 79. Vakuumdestillationsanlage von Wegelin & Hübner. (Seitenansicht.)

Das Vakuum wird durch Naß- oder durch Trockenluftpumpen erzeugt, welch letztere im allgemeinen (vgl. S. 34) vorgezogen werden. Bei Vakuumanlagen für Fettsäuredestillation ist noch zwischen den barometrischen Kondensator und die Luftpumpe ein Zwischengefäß einzuschalten. Dieses füllt man mit Olein und leitet die abgesaugten Gase hindurch. Es kommt nämlich häufig vor, daß ein Teil der abgesaugten Dämpfe nicht vom barometrischen Kondensator kondensiert, sondern in die Pumpe abgesaugt wird, was Verschmieren und damit Versagen der Pumpe herbeiführen kann. Werden jedoch die Gase erst durch kaltes Olein geleitet, so werden die kondensierbaren und löslichen Anteile der Dämpfe in diesem zurückgehalten und die Pumpe vor Verunreinigung geschützt.

Die Wandstärken der Apparate müssen für die Vakuumdestillation durchweg bedeutend höher gewählt werden als für Destillation unter Atmosphärendruck (vgl. S. 215); für jede Blase müssen mindestens zwei Vorlagen vorgesehen werden, damit die eine entleert werden kann, während sich die andere unter Vakuum füllt; die Anlagen mit kontinuierlich abfließendem Goudron brauchen aus dem gleichen Grunde auch zwei Goudrongefäße statt des einen, das bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke genügt. Ferner erwachsen besondere Kosten für die Vakuumleitungen, Kondensationsapparate und Luftpumpen und den Mehrbedarf

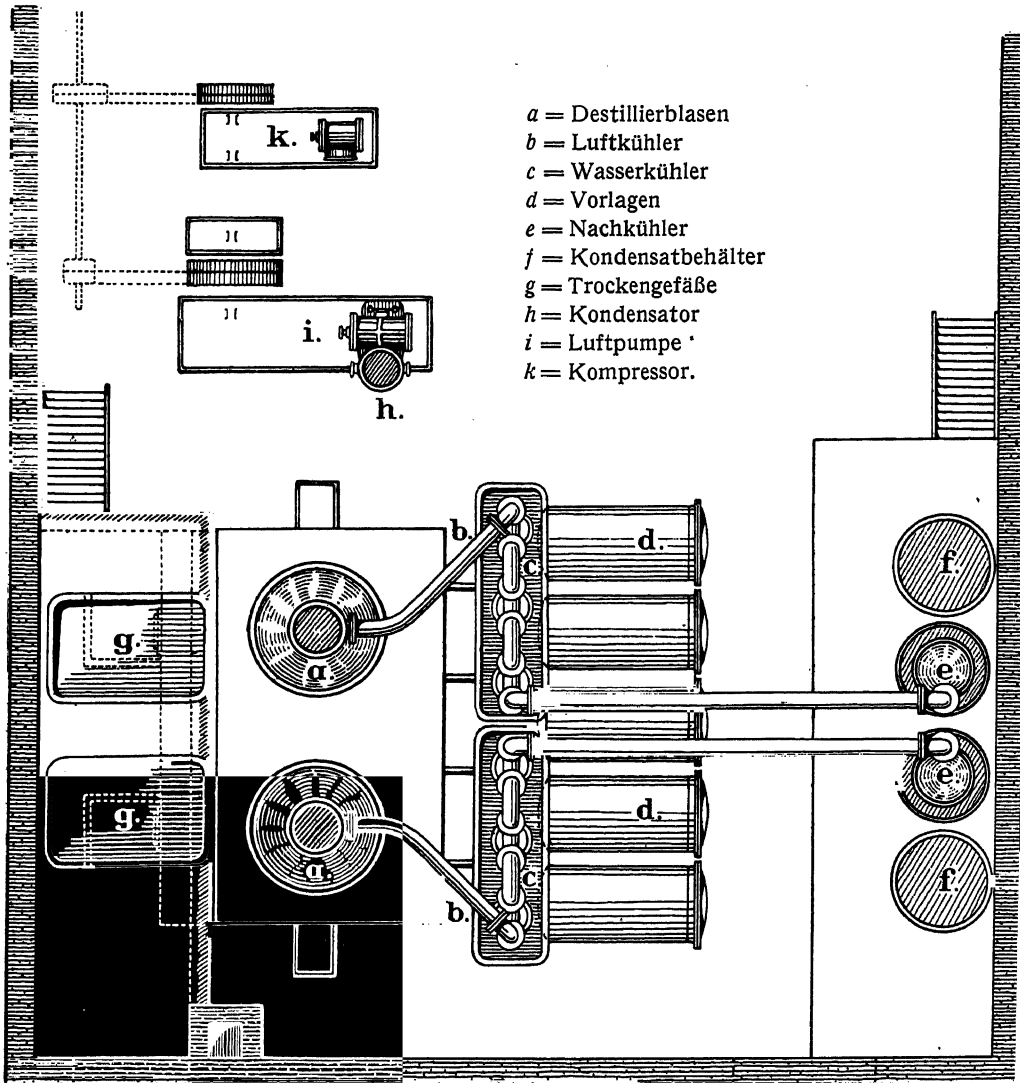



Fig. 80. Vakuumdestillationsanlage von Wegelin & Hübner. (Grundriß.)

an Armaturen, sowie das bedeutend erhöhte Reparaturenkonto. Die Anlagekosten sind um rund ca. 40% höher als diejenigen einer Anlage für Destillation unter atmosphärischem Druck, machen sich aber trotzdem in großen Betrieben sehr bald durch Kohlenersparnis und größere Leistungsfähigkeit bezahlt; doch sind die Ersparnisse wieder nicht so groß, daß sich bei kleinen Anlagen die bedeutenden Mehrkosten in kurzer Zeit hereinbringen ließen.

Die Kohlenersparnis hat bei Vakuumbetrieb zwei Gründe. Erstens ist die Menge Brennstoff, welche unter der Blase verfeuert wird, geringer. Zweitens braucht man weniger Wasserdampf [schätzungsweise nur etwa das der destillierten

Fettsäuremenge gleiche Gewicht, während man bei der Destillation unter Atmosphärendruck mit der $1^1/_2$ bis $2^1/_2$fachen Menge rechnen muß[1])].

Keinesfalls darf bei einer gut konstruierten Vakuumanlage der Kohlenverbrauch 30 kg pro 100 kg destillierter Fettsäure übersteigen. Für Anlagen, welche unter atmosphärischem Drucke arbeiten, rechnet man bis 50 kg Kohle bei Kohlenfeuerung.

5. Verschiedene Destillationsanlagen.

In Fig. 76 ist eine kleine Versuchsanlage der Firma Volkmar Hänig & Co. in Dresden-Heidenau zur Destillation von Fettsäuren unter Vakuum abgebildet. Die Photographie zeigt sehr übersichtlich die einzelnen Hauptbestandteile einer Destillationsapparatur.

Auf der rechten Seite befindet sich der Überhitzer. Der austretende überhitzte Dampf passiert ein Absperrventil, an dem eine kleine Zweigleitung die Zumischung von Sattdampf gestattet. Der Dampf strömt dann in die mit Mannloch, Thermometer und Fülltrichter versehene Blase. Aus dieser tritt die destillierende Fettsäure durch ein mit Vakuummeter versehenes Überflügelrohr in einen Wasserkühler, aus dem sie in eine der beiden unter Vakuum stehenden Glasflaschen, welche als Vorlagen dienen, abfließt. An der linken Seite des Destillierofens tritt der Goudronablaß zutage. Fig. 77 u. 78 zeigen Teile einer größeren Anlage derselben Firma mit Aluminium-Vorlagen.

Fig. 79 und 80 zeigen eine Vakuumdestillationsanlage mit Luftkühlung der Firma Wegelin & Hübner in Halle a. S.

In den Trockengefäßen *g* wird die Fettsäure von Wasser befreit und in *a* destilliert, *b* und *c* dienen zur Kondensation der Fettsäuredämpfe, *d* zur Aufnahme des Destillats, *e* ist ein Kondensatkühler, welcher die Wasserdämpfe kühlt, *f* sind Auffangbehälter für dieses Kondensat, *i* eine Naßluftpumpe, *h* ein Kondensator, die zusammen das erforderliche Vakuum erzeugen. Der Kompressor *k* dient dazu, um die Gefäße *d* durch Druckluft zu entleeren. Die Firma hat neuerdings ihre Apparate verbessert und gibt an, daß diese nunmehr eine um 100% größere Leistungsfähigkeit gegenüber der bisherigen Konstruktion besitzen. Doch werden diese Verbesserungen zur Zeit noch geheim gehalten.

Fig. 81 stellt den Destillationsapparat System Béla Lach in Wien dar, dessen besondere Merkmale bereits auf S. 231 und 232 angeführt sind. Zu erwähnen wäre noch, daß Lach die destillierten Fettsäuren aus dem Kühler nicht direkt in den Separator führt, sondern erst durch einen Glasglockenverschluß leitet, um sie dort beobachten zu können. Vgl. auch S. 237, Fig. 78.

Heinrich Hirzel in Markranstädt bei Leipzig baut seinen Destillationsapparat (Fig. 82) für kontinuierliche Destillation. Der charakteristische Bestandteil dieses Apparates ist die Blase, die bereits auf S. 218f. beschrieben und abgebildet ist. Die Anordnung der einzelnen Teile der Destillationsanlage ist ohne weiteres aus der Abbildung verständlich.

Fig. 83 stellt eine Destillationsanlage mit liegender Blase und Wasserkühlung von Friedrich Heckmann in Berlin dar; von den beiden vorn befindlichen Türen ist die untere die Feuerungstür; links neben derselben tritt der Kesseldampf in den Überhitzer ein. Bei dieser Anlage genügt auch der Abdampf einer großen Dampfmaschine. Vorsichtshalber schaltet man jedoch bei Verwendung von Ab-

1) Keutgen, Seifens.-Ztg. 1913, 40, 557, beziffert den Dampfverbrauch bei einer gut geleiteten Vakuumanlage pro 100 kg destillierte Fettsäure auf 90 bis 100 kg Destillationsdampf entsprechend 13 bis 16 kg Kohle und auf 10 bis 12 kg für Beheizung der Blasen und der Überhitzer auf Basis einer mittelgroßen Anlage; Hajek, Seifens.-Ztg. 1913, 40, 446, auf 120 kg Destillationsdampf und 12 kg Kohle für Beheizung der Blasen und der Überhitzer, während er für Destillation unter atmosphärischem Druck 190 kg Dampf bzw. 21 kg Kohle angibt, Zahlen, die sich mit obigen annähernd decken.

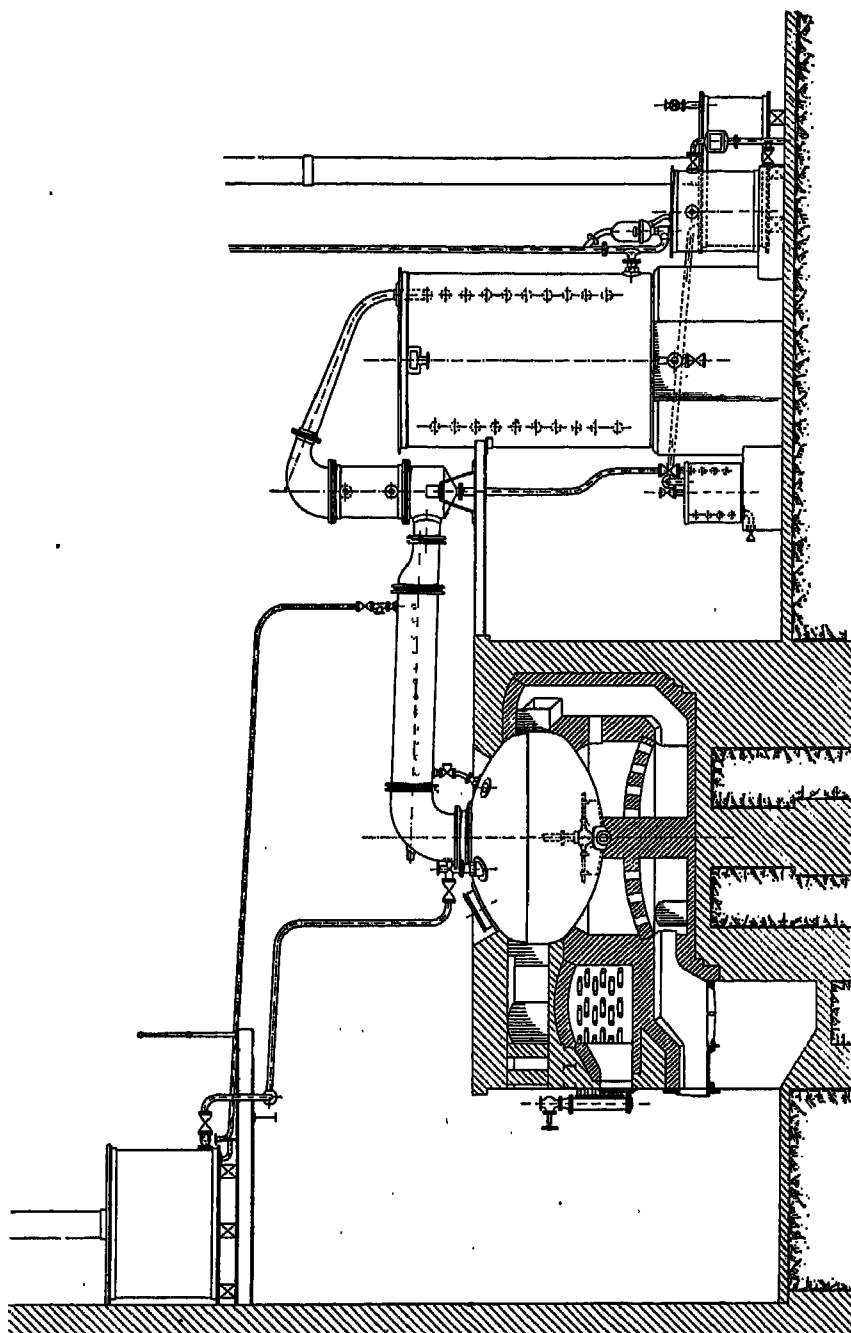



Fig. 81. Destillationsanlage System Béla Lach.

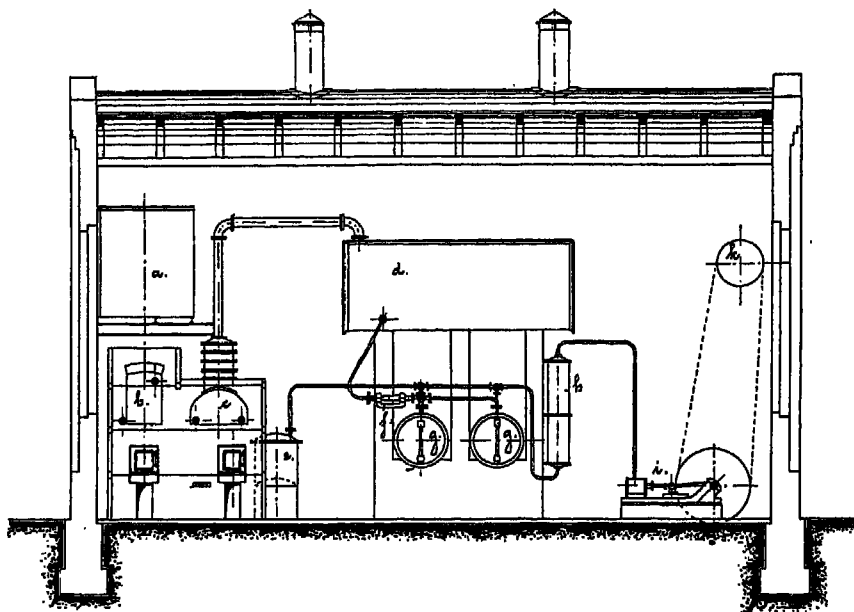



Fig. 82. Kontinuierliche Vakuum-Fettsäure-Destillationsanlage von Heinrich Hirzel, Markranstädt bei Leipzig. (Maßstab ca. 1 : 105.)

a = Vorratsbehälter, *b* = Dampfüberhitzer, *c* = Destillierblase, *d* = Kühler, *e* = Goudronvorlagen, *f* = Schauzylinder, *g* = Fettsäurevorlagen, *h* = Abgasreiniger, *i* = Vakuumluftpumpe, *k* = Transmission.

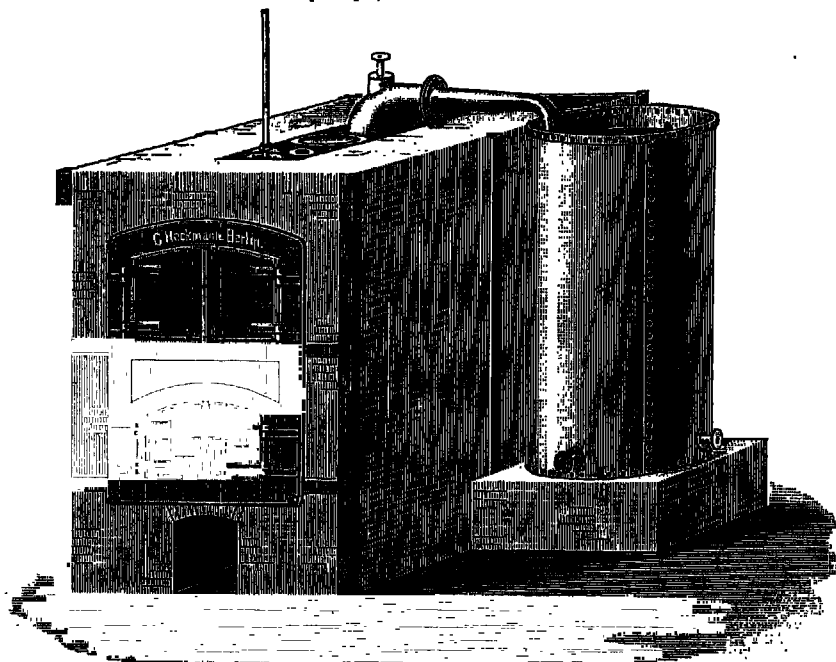



Fig. 83. Destillationsapparat mit Wasserkühlung von Friedr. Heckmann in Berlin.

dampf noch einen Dampfinjektor ein, damit nicht die Fettsäure in den Überhitzer zurücksteigen kann, wenn durch irgendeinen Zufall der Abdampf ausbleiben sollte. Der Injektor liefert in diesem Falle sofort Frischdampf. Die obere, auf der Zeichnung sichtbare Tür führt zu den in die Stirnwände der Blase eingewalzten, von den Abgasen der Feuerung durchstrichenen Heizröhren (Lokomotivröhren) und dient dazu, die letzteren reinigen und bei Undichtigkeiten nacharbeiten zu können. Oberhalb und unterhalb dieser Tür sind die Register zur Leitung der Heizgase durch die beiden Rohrsysteme oder zur Ausschaltung derselben angebracht[1]).

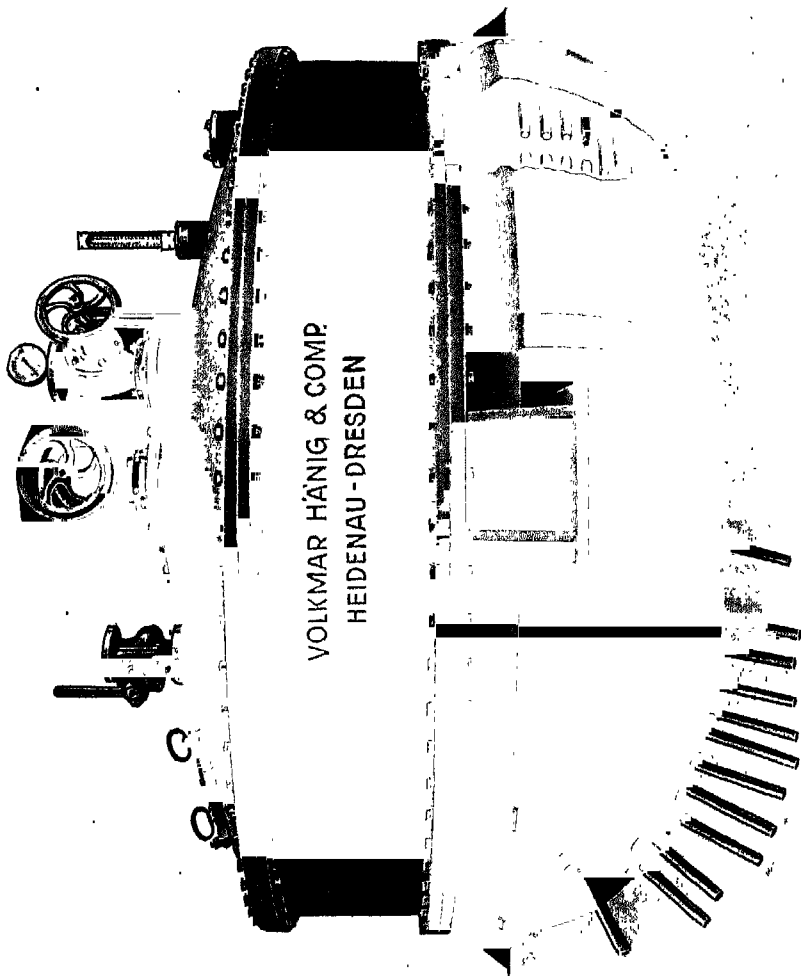



Fig. 84. Destillationsanlage, System Frederking, nach Volkmar Hänig & Co.

1) Vgl. auch Fig. 62 auf S. 219.

Die von Volkmar Hänig & Co. ausgeführte Anlage, System Frederking[1]) (Fig. 86), heizt die Blase (vgl. S. 243) nicht mit direkter Feuerung, sondern mit heißem Druckwasser, das in patentgeschweißten Rohren zirkuliert[2]). Durch

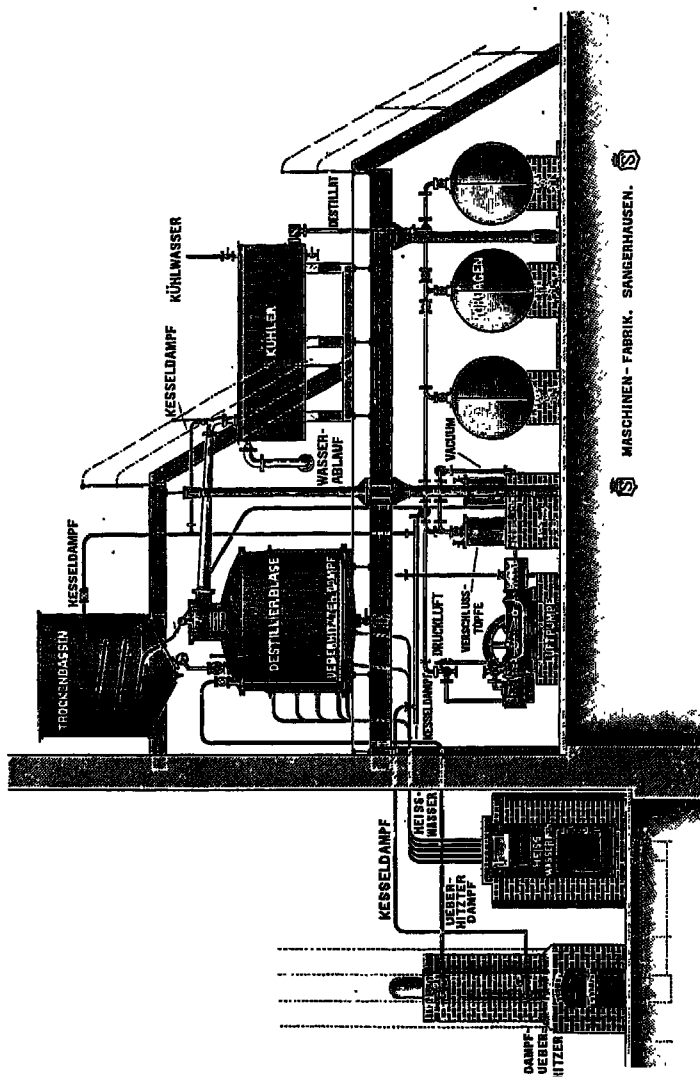



Fig. 85. Destillationsanlage, System Frederking, der Maschinenfabrik Sangerhausen A.-G. in Sangerhausen.

diese Art der Heizung wird die Feuersicherheit erhöht, und die Bildung unverseifbarer Stoffe durch lokale Überhitzungen der Blase vermieden. Die Schwierigkeit dieses Systems liegt in der Möglichkeit plötzlicher sehr großer, explosionsartiger Dampfentwicklung bei Undichtwerden der eingegossenen Druckwasser-

1) Vgl. auch Bd. I, S. 359, Fig. 105. — 2) Vgl. über diese Art der Heizung v. Ihering, Maschinenkunde für Chemiker, S. 340. Leipzig 1906.

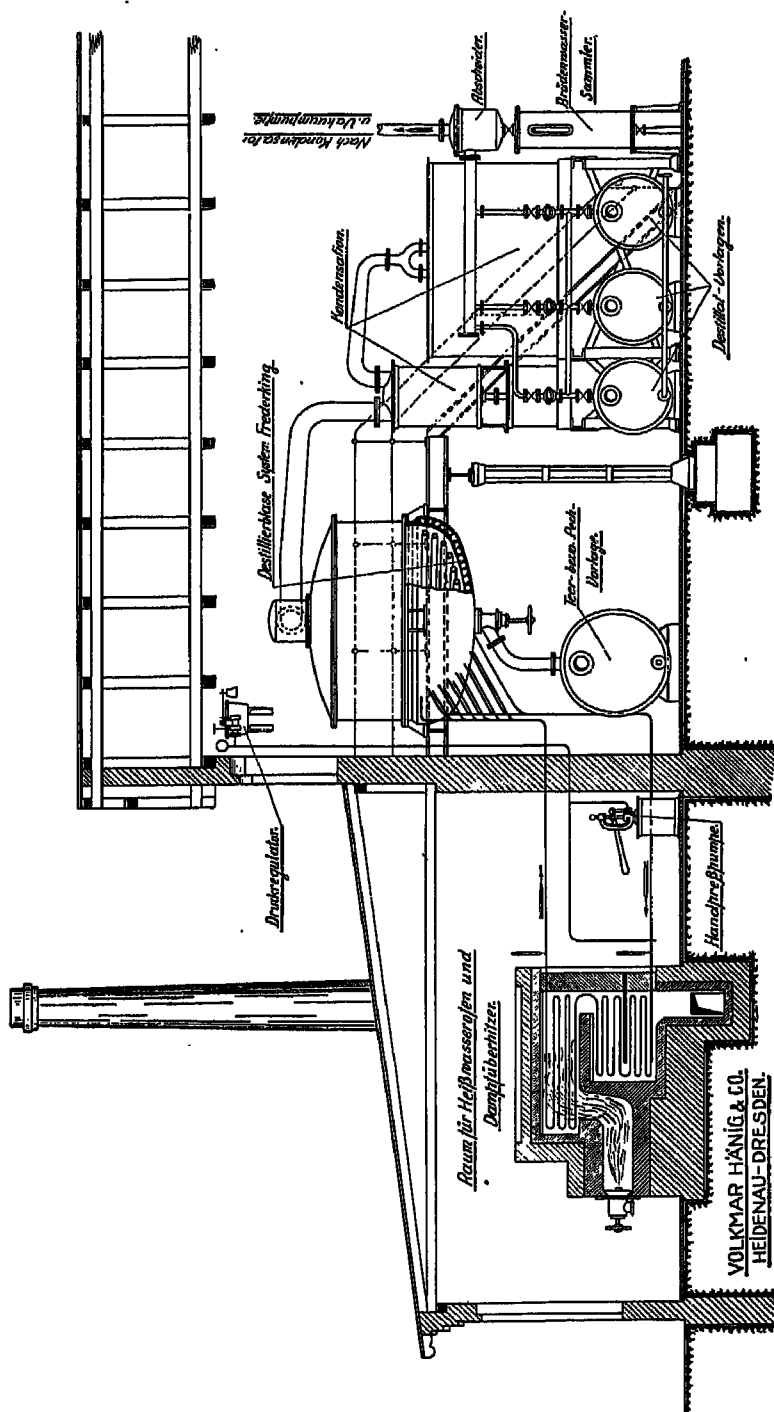



Fig. 86. Schema einer Destillationsanlage mit Heißwasserheizung, System Frederking.

rohre, namentlich nach dem Blaseninnern. Das System hat sich infolgedessen in der Fettindustrie bislang noch nicht allgemein eingeführt.

Sowohl der Dampfüberhitzer als der mit Druckregler und Heizschlangen aus Mannesmannrohr versehene Heißwasserofen liegen außerhalb des Destillationsraumes, so daß die bei direkter Beheizung der Blase vorhandene Feuersgefahr ausgeschlossen ist. Durch den Heißwasserofen wird das zur Heizung der Blase dienende heiße Wasser bis etwa 380° C (entsprechend 250 Atmosphären Druck) erhitzt, gewöhnlich begnügt man sich aber mit einer Erhitzung bis auf 310° (entsprechend ca. 100 at).

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck wird eine geschlossene stehende Vorlage verwendet, mit einem Dunstrohr am Deckel zur Ableitung der nicht kondensierbaren Gase, und einem freien Überlauf, der an ein Sammelgefäß angeschlossen ist.

Bei der Destillation unter Vakuum werden auch zuweilen die in der Fig. 86 gezeigten zylindrischen Vorlagen verwendet. Eine Naßluftpumpe saugt das Kühlwasser direkt an und drückt es nach Kondensierung der Brüden ins Freie. Hierbei sollen die Vorlagen hintereinander geschaltet werden, damit die durch die Kühlschlange etwa nicht kondensierten Dämpfe in den Vorlagen kondensiert werden.

Ein solcher Apparat war in einer großen österreichischen Stearinfabrik in Betrieb und soll sich nach Mitteilungen der Betriebsleitung recht gut bewährt haben.

Fig. 86 zeigt ein Schema einer Destillieranlage mit Heißwasserheizung (System Frederking).

Die Firma Feld & Vorstmann, G. m. b. H., Bendorf, baut Hochvakuum-Tieftemperatur-Fettsäuredestillationen, die nach Verfahren des D.R.P. 392874 arbeiten. Das Wesen dieses von der Metallbank, Frankfurt a. M., und W. Genseke ausgearbeiteten Verfahrens besteht in der Verwendung eines außerordentlich hohen Vakuums (3 bis 5 mm Hg), bei dem die Destillationstemperatur demgemäß sehr niedrig, nämlich bei ca. 215° liegt. Zur Erzielung dieses Hochvakuums dient ein dem Kondensator vorgeschalteter Dampfstrahlejektor, der Gegenstand des genannten Patents.

Die Vorteile des Tieftemperaturverfahrens sind folgende:

Durch die niedrigen Temperaturen wird in allererster Linie die Qualität des Destillates verbessert. Das Destillat ist von reiner, weißer Farbe, 100prozentig, ohne Destillationsgeruch. Da die bisher unvermeidlichen Zersetzungen in Fortfall kommen, so hat man es hier mit sehr reiner Fettsäure zu tun.

Bewirkt wird dieser Effekt des weiteren durch eine Umwälzvorrichtung in der Destillationsblase selbst, wodurch einmal die Fettsäure außerordentlich geschont und die Destillation selbst bei geringem Dampfverbrauch vor sich geht, so daß dieses Tieftemperaturverfahren in bezug auf die Blasenheizfläche mehr als das Doppelte leisten kann als die bisherigen Destillationsmethoden.

Ein weiterer Vorteil der niedrigen Destillationstemperatur liegt darin, daß zur Beheizung der Destillationsblase Sattdampf angewendet wird, und nicht, wie früher, Heißwasser oder direkte Feuerung. An Brennmaterial soll eine Ersparnis von mehr als 40% erzielbar sein.

Da die Wärmequelle bei der Beheizung mittels Sattdampf nicht in unmittelbarer Verbindung mit der Destillationsblase steht, so ist man bei der Aufstellung dieser neuen Fettsäure-Destillationsanlagen nicht mehr so an die Räumlichkeit gebunden wie bisher.

Der Sattdampf muß hier maximal 25 at Betriebsdruck haben. Steht dieser Druck nicht zur Verfügung, so kann mittels Einschaltung einer Wärmepumpe der vorhandene Dampf auf 25 at komprimiert werden.

Bei hohen Stromkosten oder sonstigen ungünstigen Antriebsverhältnissen ist es am wirtschaftlichsten, wenn ein der Destillationsanlage angepaßter kleiner Hochdruck-Dampfkessel zur Blasenbeheizung Aufstellung findet.

Eine solche Tieftemperatur-Destillationsanlage besteht gemäß Fig. 87 aus folgenden Apparaten und Zubehörteilen:

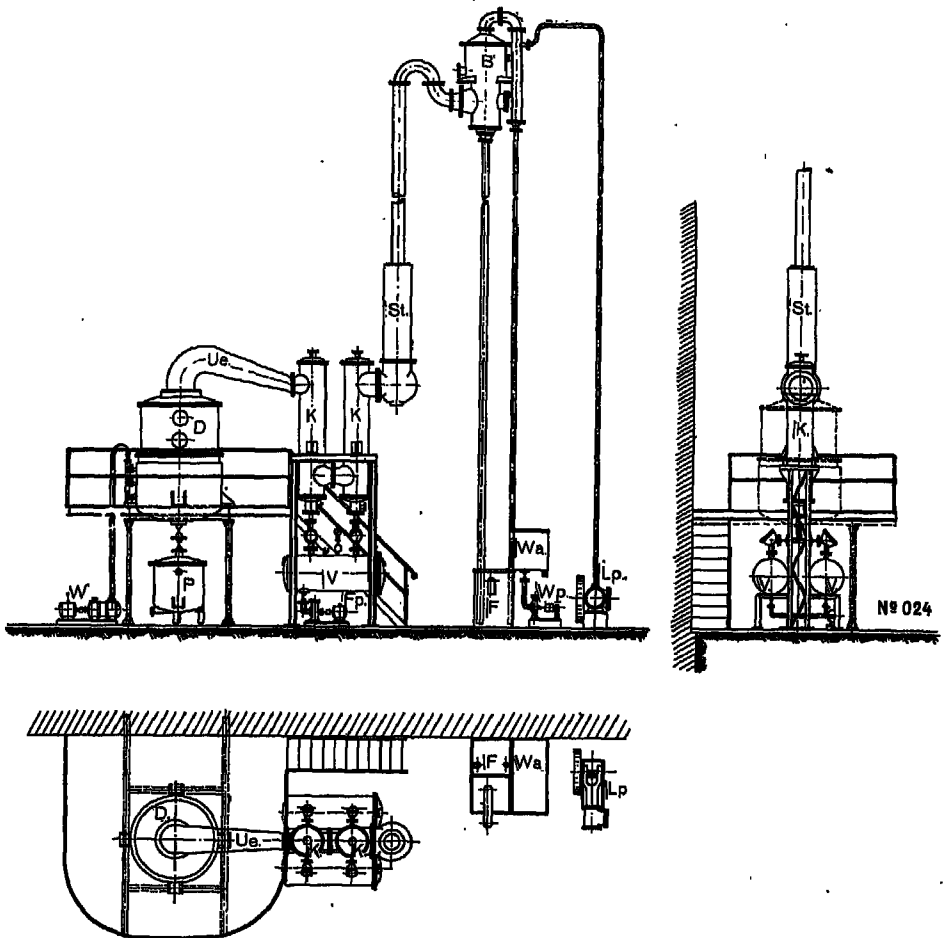



Fig. 87. Hochvakuum-Fettsäuredestillation (D.R.P. 392874).

D = Destillationsblase (Gußeisen)
Ue = Übersteigrohr (Silumin)
K = Röhrenkondensator (Silumin)
St k = Stoßleistenkühler (Silumin)
St = Strahlapparat (Eisen email.)
B = Barometerkondensator (Gußeisen)
F = Standgefäß und Fettfang (Eisen)
Lp = Trockenluftpumpe

V = Destillatvorlagen (Aluminium)
P = Rückstandvorlage (Gußeisen)
Wa = Heißwasserbehälter (Eisen)
Wp = Heißwasserpumpe (Eisen)
Fp = Fettsäurepumpe (Bronze)
W = Wärmepumpe (Stahl)
R = Rohrleitungen (Aluminium u. Eisen)
T = Traggerüst

Die Maschinenfabrik Sangerhausen baut auch Destillationsanlagen für direkte Feuerung. Durch die Ausschaltung jeder Feuerung im Destillationsraum selbst ist jedoch eine außerordentliche Sicherheit gegenüber allen bisherigen Anlagen, welche mit direkter Heizung arbeiten, geboten, da eine Feuersgefahr durch Entzündung infolge einer Undichtigkeit der Blase oder durch Entzündung von Dämpfen infolge zu heißen Ablassens von Pech und Teer so gut wie ausgeschlossen ist, was natürlich sehr wesentlich für die Herabsetzung der Feuerversicherungsprämien ist. Auch können die ganzen Betriebsanlagen vereinfacht werden, da die Destillationsabteilung in größerer Nähe der übrigen Betriebsabteilungen untergebracht werden kann. In Frankreich und Belgien z. B. fordern die Versicherungsgesellschaften für Anlagen, in welchen die Destillation nicht mindestens 30 m von allen anderen Abteilungen entfernt ist, die für die Fettsäuredestillation geltende höhere Prämie für die ganze Anlage, während in Betrieben, in welchen diese Vorschrift der großen Entfernung eingehalten wird, für die Destillation allein die höhere Prämie, für die übrigen Abteilungen aber niedrigere Sätze berechnet werden.

6. Der Gang der Destillation.

Der Betrieb der Destillation ist bei allen Systemen ziemlich gleich. Zunächst wird die Blase mit der trockenen heißen Fettsäure gefüllt, bis der Schwimmer nahezu seinen zulässigen Höchststand erreicht hat, hierauf die Blase und der Überhitzer angeheizt, wobei der Dampf aus dem Überhitzer in dünnem Strahle ins Freie austreten muß. Die Dampfdurchströmung durch den Überhitzer bezweckt die Kühlung der Überhitzerrohre durch den die Innenwände bespülenden Dampf, damit eine lokale Überhitzung und Durchbrennen der Rohre vermieden wird.

Ist der Dampf trocken und die Temperatur der Fettsäure in der Blase auf bspw. ca. 180° gestiegen, so öffnet man vorsichtig das Dampfeintrittsventil in der Blase und heizt weiter. Anfangs läuft durch die Kühlschlange nur wenig reines Kondenswasser ab, welches mit dem Ansteigen der Temperatur in der Blase immer mehr Fetttröpfchen mit sich führt. Sobald 200° überschritten sind, beginnt die regelmäßige Destillation. Anfangs muß das Kühlwasser angewärmt werden, damit der Kühler nicht „einfriert", d. h. damit die im Verhältnis zum Kondenswasser geringe Menge Fettsäure, welche durch die intensive Kühlung erstarren würde, die Schlange nicht verstopft.

Zu Beginn der Destillation fließen die Fettsäuren aus dem Kühler gefärbt ab, da sie unter dem Einflusse des in allen Leitungen und in der Blase enthaltenen Luftsauerstoffes mit dem Metall der Apparatur Kupferseifen bilden; durch eine Waschung mit verdünnter Schwefelsäure ist diese Grünfärbung jedoch leicht zu beseitigen.

Bei der Destillation mit Vakuum beginnt man zunächst ohne Einschaltung der Vakuumpumpe zu arbeiten, und schaltet diese dann erst ein, wenn die Destillation einigermaßen im Gange ist. Hierbei muß man vorsichtig zu Werke gehen und die Vakuumventile nur sehr allmählich öffnen, da sonst leicht bei zu rascher Anstellung des Vakuums ein Übersteigen des Blaseninhaltes eintreten kann.

Sobald die Destillation in vollem Gange ist, wird der Heizdampf des Kühlers abgestellt, da die heiße Fettsäure das Kühlwasser so stark erwärmt, daß es beim Abflusse aus dem Kühler nahezu 100° hat. Es darf jedoch nicht bis zum Siedepunkt erhitzt werden, da die Kühlung sonst zu schwach wäre und Fettsäuredämpfe unkondensiert entweichen würden. Tritt dies ein, so muß der Wasserzulauf verstärkt werden. Bei Vakuumdestillation gibt sich eine mangelhafte Kondensation sofort durch Nachlassen des Vakuums zu erkennen.

Ist die richtige Destillationstemperatur erreicht und die Destillation in vollem Gange, so wird im Falle der halbkontinuierlichen Arbeitsweise das Nachfüllventil geöffnet, und in dem Maße, als Fettsäure abdestilliert, Rohfettsäure nachgefüllt. Der Zulauf muß so geregelt sein, daß die Blase immer gleichvoll gehalten wird, was der Arbeiter am Stande des Schwimmers ablesen kann.

Der geübte Destillateur richtet sich sowohl nach dem Stande des Thermometers, als nach dem Manometer der Dampfzuleitung und evtl. auch nach dem Mengenverhältnis von Kondenswasser und destillierender Fettsäure. Der Überdruck des Dampfes vor der Blase soll nur ganz gering sein und etwa $^3/_4$ at nicht übersteigen. Die Einschaltung eines Reduzierventils in die Dampfzuführung der Blase ist zu empfehlen. Die Temperatur des aus dem Überhitzer austretenden Dampfes, welche an dem auf S. 224 beschriebenen kurzen Thermometer abgelesen wird, soll höchstens bis 300° steigen.

Ist die Destillation einmal in normalem Gange, so ist die Blase nur noch sehr wenig zu heizen, auch soll die Temperatur des Dampfes 300° nicht wesentlich überschreiten. Im allgemeinen arbeitet man mit Dampftemperaturen von 200 bis 300° (beim Austritt aus dem Überhitzer gemessen). Zwischen 230 und 280° (in der Blase gemessen) geht der größte Teil der Fettsäuren über. Sobald das Destillat dunkler oder langsamer fließt, wird die Nachfüllung abgestellt. Man destilliert jedoch evt. noch etwas weiter, schließt aber, sobald die entsprechende Menge des Blaseninhaltes abdestilliert ist, die Schieber der Feuerzüge, welche zu den oberen, später die, welche zu den unteren Teilen der Blasenwände führen, und heizt schließlich mit den Heizgasen nur noch den Boden der Blase[1]).

Der Teer wird in geschlossene Gefäße abgelassen. Nach einer Abkühlung kann er in die Gefäße für die Nachspaltung, wie Acidifikation usw., gedrückt werden, die in diesen befindlichen Reste müssen jedoch vorher angewärmt werden, da sie sonst zu schäumen beginnen und nicht selten aus den Gefäßen übersteigen.

Die entleerte Blase kann sofort mit neuer Fettsäure für die nächste Destillation chargiert werden. Je rascher dies nach der Entleerung geschieht, desto besser kann man die Destillationsanlage und die Wärme der Blase ausnützen, weshalb großes Gewicht auf die richtige Einteilung der Arbeiten bei der Destillation und die ständige Bereithaltung getrockneter Rohfettsäure zu legen ist.

Bei der **Destillation des Teeres** sind dieselben Regeln einzuhalten wie bei Destillation frischer Fettsäuren, jedoch beginnt die Fettsäure erst bei ca. 250° kräftig zu destillieren. Auch muß die Temperatur bis zu 300° gesteigert werden. Die bisweilen notwendige Überschreitung dieser Temperatur ist, wenn irgend möglich, zu vermeiden.

Die Vor- und Nachläufe der Teerdestillation sind so dunkel, daß sie den Rohfettsäuren zur nochmaligen Destillation zugemischt werden müssen (Retourgang). Bei einer gut geleiteten Destillation ist aber ein großer Teil der Teerfettsäure nach einmaliger Destillation zur Pressung in Mischung mit destillierter Fettsäure zu verwenden.

Das Stearinpech[2]).

Der Rückstand der Destillation des Teers, Stearinpech genannt, ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde mit muscheligem Bruch, oder zähe und elastisch.

1) Nach Easterfield und Taylor (J. Chem. Soc. London 1911, 99, 2298) entstehen beim Erhitzen höherer Fettsäuren mit metallischem Eisen auf 360 bis 370° Ketone. Solche bilden sich u. a. auch in der Destillierblase bei höheren Temperaturen. — 2) Über Eigenschaften des Stearinpechs s. Kapitel „Analyse des Stearinpechs".

Bei gut gespaltenen und vorgereinigten hochwertigen Fettsäuren rechnet man durchschnittlich mit $1^1/_2$ bis $3^1/_2$% Pech. Fettsäuren, welche nicht acidifiziert wurden, liefern ca. 3% Pech, unreinere Fette trotz Säuerung mehr.

Die Konsistenz der Peche hängt nicht nur von der Art und Dauer der Destillation, sondern auch von der Art der Rohmaterialien ab.

Nach Würth[1]) soll die Ausbeute an Stearinpech aus Fettsäuren mit deren Jodzahl ansteigen, so zwar, daß

Talg	etwa 1,5—2%	Pech bei Jodzahl	40/45	der Fettsäuren
Knochenfett . . .	„ 3%	„ „ „	50/55	„ „
Tran	„ 8%	„ „ „	120/140	„ „

ergäbe. Es wäre wünschenswert, wenn diese recht wichtigen Angaben vervollständigt würden.

Die Stearinpeche haben sich infolge der ihnen innewohnenden Verseifbarkeit und Trockenfähigkeit als wertvolles Rohmaterial erwiesen, und zwar sowohl in der weicheren, zäheren, wie härteren Form. Hierin liegt ihr Unterschied und ihr Vorzug gegenüber Petrolpech.

Stearinpeche werden u. a. in der Lackindustrie[1]) und Kabelindustrie[1]) und für Faktis[2]) verwandt.

Mansbridge[3]) beschreibt gummiartiges, vulkanisierbares Cottonstearinpech aus dem Soapstock von Öl aus geschälter Baumwollsaat.

Nach Fischer[4]) ist Stearingoudron in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Aceton, leicht löslich, nach Vogelsang[5]), der auch auf die Löslichkeitsverhältnisse näher eingeht, wird Stearinpech bei 250 bis 400° in eine äußerst feste, biegsame, fast unlösliche Masse polymerisiert.

Das Pech gelangt in Holzfässern zum Versand; man muß sich hüten, feuchte Fässer zu verwenden oder das Pech zu heiß in die Fässer zu füllen. Sind die Fässer feucht, so beginnt das warme Pech zu schäumen und steigt nicht selten aus den Fässern, was, abgesehen von Materialverlusten, große Gefahr für die abfüllenden Arbeiter herbeiführt und die Arbeitsräume verunreinigt.

Ist das Pech zu heiß, so trocknen die Dauben sehr rasch aus, ziehen sich infolgedessen zusammen, und das Faß wird undicht. Solange das Pech noch warm ist, dürfen die Fässer nicht geschlossen werden. Am besten füllt man sie mit dem etwa 100° heißen Pech erst zur Hälfte; sind alle Fässer der Reihe nach so weit gefüllt, so werden sie vollgefüllt und bis zur völligen Abkühlung offen gelassen. Erst am folgenden Tage füllt man, wenn nötig, noch einen kleinen Rest auf und läßt wieder abkühlen. Schließt man die Fässer vor dem vollkommenen Abkühlen des Inhalts, so treiben sie häufig durch den infolge Verdampfung von Wasser im Fasse sich entwickelnden Dampfdruck.

7. Vorkehrungen gegen Feuersgefahr im Destillationsbetriebe.

Ein wirksamer Feuerschutz in den Räumen der Fettsäuredestillation erhöht die Betriebssicherheit und gestattet die Reduktion der Versicherungsprämien gegen Feuersgefahr.

Wasser kann bei einem Brande in der Fettsäuredestillation wenig Nutzen, dagegen viel Schaden bringen[6]). Trotzdem soll für ausreichende Hydrantenleitungen gesorgt werden, da bei einem außerhalb der Destillations-Abteilung entstehenden Brande diese Schlauchleitungen doch einen wesentlichen Schutz vor Übergreifen desselben auf den Destillationsraum bieten können.

Als einziges wirklich wirksames Mittel gegen brennende Fettmassen ist Sand zu verwenden, sofern das Feuer nicht schon zu große Dimensionen angenommen hat. Im Entstehen kann nahezu jeder Brand leicht durch aufgeworfenen Sand oder durch Trocken-

1) Würth, Farben-Ztg. 30, 1806. — Die Pechausbeuten liegen teilweise wesentlich höher, so insbesondere bei Cottonfettsäuren (H. Heller). — 2) Seifens.-Ztg. 1911, 122. — 3) Mansbridge, J. Soc. Chem. Ind. 1918, 12, 182; Seifens.-Ztg. 1920, 171. — 4) Fischer, Kunststoffe 1918, 8, 26. — 5) D.R.P. 217026, Farbe u. Lack 1919, 207. — 6) Vgl. die Fußnote auf S. 252.

handfeuerlöscher nach System Total u. dgl. erstickt werden. Aus diesem Grunde sind an verschiedenen leicht zugänglichen Stellen, besonders solchen, an welchen Fett in Brand geraten kann, mit trockenem, feinem Sande gefüllte, halb in den Boden eingelassene Behälter aufzustellen. Auch muß in jedem Behälter eine Schaufel oder Schippe handlich untergebracht sein, um den Sand nötigenfalls auch auf größere Entfernung werfen zu können[1]).

Die am meisten gefährdete Stelle in der Fettsäuredestillationsanlage ist naturgemäß die Blase selbst, da durch eine Undichtigkeit derselben eine Entzündung ausströmender Fettsäuredämpfe oder ausfließender Fettsäure leicht eintreten kann. Bei solchen häufig vorkommenden Bränden braucht jedoch nicht notwendig eine größere Gefahr für den Betrieb zu entstehen, vorausgesetzt, daß das Arbeitspersonal geschult ist und mit seinen Obliegenheiten Bescheid weiß.

Außer kleinen Undichtigkeiten der Blase kann auch ein Springen der Blase die Brandursache sein. Bei gußeisernen Blasen kann besonders beim ersten Anheizen infolge ungleichmäßiger Spannungen im Gusse in dem den Heizgasen ausgesetzten Boden ein Sprung entstehen, der sich erweitert und schließlich Fettsäure austreten läßt. Bei kupfernen Blasen können solche Risse gleichfalls entstehen, allerdings nicht beim ersten Anheizen, sondern erst nach langjährigem Betriebe infolge Abnützung der kupfernen Wände.

Sehr empfehlenswert ist es, durch ein untergestelltes Reservoir das Ausbreiten etwa aus der Blase ausfließender Fettsäure auf den Fußboden zu verhüten, eine Vorsicht, die sich auch bei den Trockengefäßen zum Auffangen etwa überlaufender Fettsäure empfiehlt.

Ferner können durch Undichtwerden einer Packung an irgendeiner Stelle, welche in der Nähe der Feuerung oder der Feuergase liegt, die austretende Dämpfe der Fettsäure oder ausfließende Fettsäure Feuer fangen.

Bei Entstehung eines Brandes läge es am nächsten, durch schleunigste Entleerung der Blase einem Weitergreifen des Brandes das Substrat zu entziehen, und die Hauptmenge der Fettsäure aus der gefährlichen Zone zu entfernen, so daß nur das kleine, an der undichten Stelle austretende Fettsäurequantum verbrennen könnte. Eine derartige Entleerung läßt sich aber nicht ausführen, wenn die Blase gerade während der Destillation undicht wird, und besonders dann nicht, wenn die Entleerung der Blase nur durch Abdrücken des Inhalts zu bewerkstelligen ist. Die in Destillation begriffenen Fettsäuren sind nämlich so heiß, daß ihre Dämpfe beim Ablassen der Fettsäure aus der Blase ein explosibles Gemenge mit der Luft (vgl. Bd. I, S. 585) bilden würden, welches sich, wenn die Entleerung in der Nähe der Feuerung oder der brennenden Stelle geschieht, entzünden könnte. Eine rasche Entleerung durch Ablassen des Blaseninhalts ist ohne Gefahr nur in dem einen Falle möglich, daß die Blase durch eine genügend lange, geschlossene Leitung in ein entfernt stehendes, ebenfalls geschlossenes Gefäß sich entleeren läßt. Ein Entleeren der Blase durch Abdrücken des Inhalts ist unter allen Umständen unstatthaft, weil dadurch die Gefahr außerordentlich vergrößert wird. Durch den Druck kann nämlich die undichte Stelle erweitert und das Fett direkt in das Feuer gedrückt werden.

Die Entleerung der Blase während der Destillation ist aber, auch wenn sie sich durch Vorhandensein einer geeigneten Ablaßvorrichtung bewerkstelligen läßt, immerhin eine sehr mißliche Maßnahme, von welcher durchaus abzuraten ist, wenn nicht die Gefahr bereits so groß ist, daß Entzündung des gesamten Blaseninhalts zu befürchten steht. Wird nämlich die Blase entleert, so wird das Material des Bodens und der Wandungen, welches nun nicht mehr von Fettsäure bespült und gekühlt wird, durch die Einwirkung des naturgemäß sehr heißen Mauerwerks meistens stark geschädigt, dadurch wird die Blase unbrauchbar oder muß mindestens wegen notwendig werdender Reparaturen längere Zeit außer Betrieb gesetzt werden.

Eine größere Schädigung der Blase durch Ablassen des Inhalts während der Destillation läßt sich vermeiden, wenn man in der Lage ist, das Mauerwerk vor der Entleerung hinreichend rasch abzukühlen. Dies wird ermöglicht durch die Anbringung offener Dampfzuführungsrohre unter der Feuerung der Blase, sowie unter der des Überhitzers, welche von der Überhitzerleitung abgezweigt werden. Im normalen Betriebe dienen diese Rohre

---

1) Vgl. Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie 5, 460. Ferner über das Löschen von Ölbränden Barrier, Seifens.-Ztg. 1914, 41, 703. Barrier empfiehlt eine Mischung von Sägemehl und Natriumbicarbonat, ferner das Löschen mit Tetrachlorkohlenstoff, der jedoch wegen der Entwicklung giftiger Gase in geschlossenen Räumen nur unter Anwendung von Vorsichtsmaßregeln zu verwenden ist (vgl. Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 67). Von neueren Verfahren seien das Schaumlöschverfahren (Perkeo, Perfekt) sowie das Öl-„Total“-Verfahren und das Kohlensäureschneeverfahren (s. Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1928, 25, Nr. 52) erwähnt.

zuweilen dazu, durch Abkühlung der Blase und des Mauerwerks mittels ausströmenden Dampfes ein früheres Ablassen des Goudrons zu ermöglichen. Außerdem kann man durch sie das in der Leitung angesammelte Kondenswasser ablassen, bevor der Dampf in die Blase eingeleitet wird. Im Falle eines Feuers wird nicht nur durch den in die Feuerung strömenden Wasserdampf infolge Abkühlung des Mauerwerks eine raschere Entleerung der Blase ohne Schädigung der Blasenwände ermöglicht, sondern auch der Luftzutritt zu den in der Feuerung brennenden, ausgeflossenen Fettsäuren verhindert, welche dadurch verlöschen.

Bei der beschriebenen Art der Außerbetriebsetzung der Blase darf man aber, wenn man Schädigungen des Blasenmaterials und des Blaseninhalts vermeiden will, den in die Blase einströmenden Destillationsdampf nicht abstellen. In diesem Falle könnte nämlich durch lokale Überhitzungen Fettsäure an den Wänden festbrennen, was für die Fettsäure und die Blase nachteilig ist.

Sehr wichtig für die Sicherheit des Betriebes ist die Möglichkeit, jederzeit durch rasches Abstellen des Zuges den Luftzutritt zur Feuerung so gut wie vollständig aufheben und so jedes Feuer innerhalb der Feuerung leicht löschen zu können. Es ist also sorgfältig darauf zu achten, daß die Zugschieber der Feuerzüge usw. leicht zugänglich sind und jederzeit sicher funktionieren.

Nach dem vorhergehenden ergeben sich für den Fall eines Brandes in einer Fettsäuredestillation folgende

Verhaltungsmaßregeln.

Zunächst muß so rasch als möglich das Feuer unter der Blase und dem Überhitzer gelöscht werden, indem man es aus der Feuerung herausreißt und durch einige Eimer Wasser ablöscht. Hierauf werden sämtliche Zugschieber abgesperrt und gleichzeitig der Dampfzutritt zu den Feuerungskühlern geöffnet, welche unter die Feuerungen von Blase und Überhitzer ausmünden. Dabei muß aber gleichzeitig der Zutritt des Destillationsdampfes in die Blase geöffnet bleiben. Sobald die Blase wenigstens einigermaßen abgekühlt ist, kann der Blaseninhalt abgelassen werden. Es sei aber wiederholt betont, daß dies nur dann statthaft ist, wenn die Fettsäure durch eigenen Druck abfließen kann und durch eine geschlossene Leitung in ein genügend entfernt stehendes geschlossenes Reservoir abgeleitet werden kann. Anderenfalls würde die Gefahr durch das Ablassen der Fettsäure nur vergrößert werden.

Tritt brennende Fettsäure an irgendeiner Stelle der Apparatur zutage, so muß sie energisch mit Sand beworfen werden, bis die Flamme erstickt ist, und an der betreffenden Stelle ein zum Aufsaugen noch weiter austretender Fettsäure hinreichendes Sandquantum aufgeschüttet ist. Wasser darf unter keinen Umständen verwendet werden, weil bei Eindringen von Wasser in die hocherhitzte Blase eine plötzliche stürmische Verdampfung eintritt, welche ein Überschäumen des ganzen Blaseninhalts verursachen und so die Feuersgefahr bedeutend vergrößern würde[1]).

---

1) Ein instruktives Beispiel für die unheilvolle Wirkung des Wassers bei Blasenbränden bietet die Geschichte eines Fabrikbrandes, welcher infolge Springens eines Flüssigkeitsanzeigerglases an einer Destillationsblase von Slama und Überlaufen von Fettsäure in die Feuerung entstanden war (vgl. S. 217). Der mit der Destillation betraute Arbeiter hatte den Fehler begangen, den Dampfzutritt in die Blase abzustellen. Der hinzukommende Betriebsassistent suchte in gedankenloser Weise diesen Fehler rückgängig zu machen, indem er das Dampfventil wieder öffnete. Inzwischen aber hatte sich hinter dem Ventil Kondenswasser angesammelt, welches beim Eintreten in die über 300° heiße Fettsäure plötzlich verdampfte und den Blaseninhalt zum Schäumen und Übersteigen brachte. Infolgedessen floß die Fettsäure in dickem Strahle aus der undichten Stelle direkt in die Feuerung, so daß sofort eine meterhohe Stichflamme emporschoß. Die Arbeiter mußten sich nun natürlich zurückziehen und die Löscharbeiten einstellen. Eine weitere Ausbreitung des Brandes war auch nicht durch Ablassen des Blaseninhalts zu verhindern, da die Blase keine Ablaßleitung besaß. Der einzige Ablaßhahn der Blase lag unterhalb der undichten Stelle, war selbst von brennendem Fett eingehüllt und hätte auch ohne diese Erschwerungen nicht benutzt werden können, weil keine geschlossene Abflußleitung vorhanden war. Das Stearinpech wurde in der betreffenden Anlage höchst leichtfertigerweise, nach Beendigung der Destillation und genügender Abkühlung der Blase, in offene (!) Gefäße abgelassen. Der Fall bietet ein lehrreiches Beispiel für die Gefahren, welche durch unangebrachte Sparsamkeit bei der Anlage und durch Unerfahrenheit der Betriebsbeamten in Fettsäurebetrieben entstehen können.

Bisweilen entstehen kleine Brände durch Undichtigkeit der Überhitzerrohre. Eine solche pflegt sich durch ein eigentümliches pfeifendes Geräusch zu verraten, welches durch Austreten von ein wenig Dampf aus dem Überhitzer in die Feuerung hervorgerufen wird, wenn das zur Blase führende Ventil geschlossen ist. Durch eine solche undichte Stelle wird aber auch bei der Destillation im Vakuum Luft in die Blase angesaugt, da die Überhitzerrohre bisweilen unter Unterdruck stehen, besonders wenn expandierter Dampf überhitzt wird. Diese Luft oxydiert die Fettsäure und verschlechtert sie. Man tut deshalb gut, bei Entdeckung eines solchen Schadens die Operation abzubrechen und ihn zu reparieren, ehe man weiterarbeitet.

Außer der erwähnten nachteiligen Wirkung kann aber auch eine derartige Undichtigkeit im Überhitzer eine ernstliche Gefährdung des Betriebes mit sich bringen, wenn man ohne Vakuum arbeitet und Überdruck in der Blase hat. Bleibt nämlich einmal aus irgendeinem Grund, etwa durch Verschiebung einer Packung od. dgl., der Dampf im Überhitzer aus, so wird aus der unter Druck stehenden Blase Fettsäure in die Dampfleitung zurückgedrückt und gelangt an die betreffende undichte Stelle, an welcher sich die hocherhitzten Fettsäuredämpfe beim Austreten in die Feuerung entzünden. Ist nun in die Dampfleitung bereits auch Luft eingedrungen, welche mit den Fettsäuredämpfen ein explosives Gemisch bildet, so pflanzt sich die Entzündung explosionsartig durch die ganze Dampfleitung bis zur Blase fort, was zu unabsehbaren Folgen führen kann. Derartige Fälle kommen wohl nicht häufig vor, dagegen sind kleine Brände durch Entzündung von Fettsäuredämpfen an einer undichten Stelle des Überhitzers nicht selten. Durch rechtzeitige Unterbrechung der Destillation können solche Vorkommnisse vermieden werden.

IV. Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren.

1. Allgemeines.

Die destillierten Fettsäuren sind für die Verarbeitung auf Kerzen noch nicht geeignet, da sie zu weich sind; sie enthalten feste und flüssige Säuren (die festen sind hauptsächlich Palmitin-, Stearin- und Isoölsäure und Stearolacton, die flüssigen im Hauptteil Ölsäure). Man muß daher die festen Fettsäuren von den flüssigen mechanisch trennen (vgl. aber auch S. 231).

Ein von Heckmann[1]) vorgeschlagenes besonderes Destillationsverfahren bezweckt allerdings, bereits bei der Destillation eine Trennung herbeizuführen. Die Fettsäuredämpfe sollen beim Passieren mehrerer, von vorgewärmter Fettsäure durchströmter Vorlagen von Ölsäure befreit, und so reine Stearindestillate gewonnen werden. Praktische Anwendung scheint das Verfahren nicht gefunden zu haben.

Für die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, von welchen die zunächst anzuführenden zwar größere Bedeutung für die Praxis bisher nicht erlangt haben, aber ihres wissenschaftlichen Interesses halber erwähnenswert sind. Nach kurzer Abhandlung dieser Verfahren soll zur ausführlichen Besprechung des für die Technik heute allein bedeutungsvollen Preßverfahrens übergegangen werden.

Vorschläge zur Umgehung des Pressens.

Prinzipiell sehr einleuchtend sind die Verfahren, welche sich zur Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren der verschiedenen Löslichkeit bzw. Emulgierbarkeit beider Gruppen bedienen.

Unter Benützung dieses Prinzips ließ sich Twitchell[2]) ein Verfahren zur Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren mittels Sulfosäuren der Fettreihe patentieren. Die Sulfosäuren geben mit den flüssigen Fettsäuren, in welchen

1) D.R.P. 58544. Fischers Jahresbericht 1892, 38, 1044. — 2) Amer. Pat. 91612. Vgl. auch Seifenfabrikant 1910, 30, 55.

sie ebenso wie in Wasser löslich sind, haltbare Emulsionen. Nach der Ausführungsvorschrift des Patentes wird das Fettsäuregemisch in einem geeigneten Gefäße mit ca. 1% einer Sulfofettsäure oder ihres Natriumsalzes aufgeschmolzen, durchgerührt und dann abgekühlt. Hierbei krystallisieren die festen Fettsäuren aus und werden mit Wasser gewaschen, wodurch die flüssigen Fettsäuren emulgiert und so entfernt werden. Man läßt dann das Waschwasser stehen, wobei die Emulsion sich trennt, die flüssigen Fettsäuren an die Oberfläche steigen und leicht dekantiert werden können. Nach einer zweiten Ausführungsvorschrift kann man auch die Fettsäuren mit einer wässerigen Lösung der Sulfosäuren, welche mit wenig Schwefelsäure angesäuert oder mit Chlornatrium versetzt ist, waschen, wodurch eine gleich gute Emulsion, aber geringere Löslichkeit der Ölsäuren im Waschwasser erreicht wird.

In ähnlicher Weise wird die trennende Wirkung der Sulfofettsäuren in dem Verfahren[1]) der Fratelli Lanza in Turin ausgenützt.

Über eine Verwertung dieser Verfahren in der Praxis ist jedoch bisher nichts bekannt geworden.

Von Pastrovich[2]) wurden Versuche angestellt, Stearin und Olein durch ihre verschiedene Löslichkeit in 65- bis 70proz. Alkohol zu trennen. Es wurden bei diesem Verfahren Stearinausbeuten von 80 bis 90% erhalten, doch dürfte auch dieses Verfahren technisch nicht in Frage kommen.

Ein weiteres Verfahren, das sich in der Praxis nicht bewährt hat und wohl über Versuchsstadien überhaupt nicht hinausgekommen ist, arbeitet folgendermaßen: Die abgekühlte Fettsäure wird möglichst fein gemahlen und in geeigneten Gefäßen unter feinen Sieben unter Wasser bis zum Schmelzpunkte der flüssigen Fettsäuren vorsichtig erwärmt. Die flüssigen Fettsäuren sollen hierbei schmelzen und an die Oberfläche des Wassers steigen, während die festen Fettsäuren von dem Siebboden zurückgehalten werden.

Man hat ferner vorgeschlagen[3]), aus den Ammonsalzen der Fettsäuren das Ammoniak mit Dampf abzutreiben. Die Ammonsalze der festen Fettsäuren sollen rascher hydrolysiert werden als das Oleat und dadurch eine Trennung herbeigeführt werden. In Kombination mit diesem Trennungsverfahren wird die schon früher vorgeschlagene Fettspaltung mit Ammoniak unter Druck empfohlen. Die Ausführbarkeit des Prozesses scheint sehr zweifelhaft, weil feste und flüssige Fettsäuren sicherlich in ihrer Stärke nicht genügend verschieden sind, um auf der Differenz der Hydrolysengrade eine Trennungsmethode aufzubauen. Die Annahme einer verschiedenen Hydrolysierungsgeschwindigkeit dürfte auf unklaren Vorstellungen beruhen.

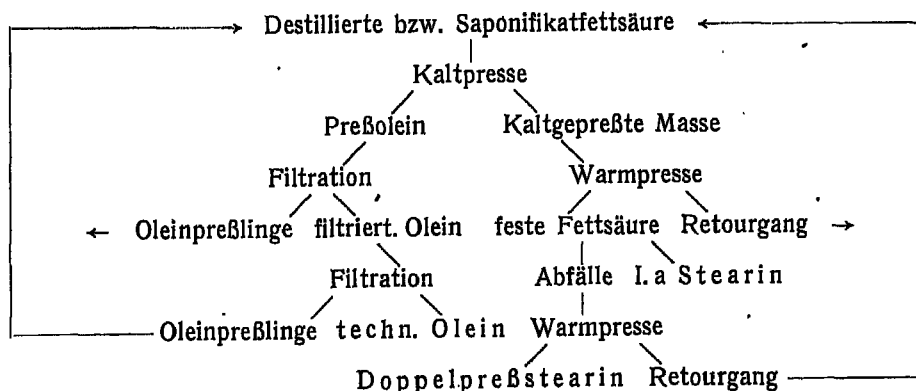
Auch die Versuche Ulzers und Lachs[4]) mit dem Schwitzverfahren der Paraffinindustrie sind nur Versuche geblieben. Schließlich hat auch der Versuch, eine Trennung durch Zentrifugieren herbeizuführen (Filtsch), zu keinem Resultat geführt[5]). (Über Zentrifugaldrucke vgl. Bd. I, S. 679.)

1) D.R.P. 191238. Vgl. Seifens.-Ztg. 1908, 35, 23. — 2) Pastrovich, Fischers Jahresbericht 1904, 50, 497. — 3) Franz. Pat. 372341 von Barbe, Garelli & de Paoli; vgl. Seifens.-Ztg. 1907, 34, 607. — 4) Lach, Die Stearinfabrikation. Halle 1908, S. 126. — 5) Lach, l. c., S. 126. Über ältere, ca. 40 Jahre zurückliegende Versuche von Wilson, eine Trennung durch Zentrifugieren zu erreichen, vgl. Marazza-Mangold, Die Stearinindustrie. Weimar 1896, S. 88.

2. Die Pressung der Fettsäuren.

Heute wird die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren allgemein in hydraulischen Pressen vorgenommen, und zwar in mehreren aufeinander folgenden Stufen: 1. Kaltpressung, 2. Warmpressung.

Nachdem ein zur Pressung geeignetes Fettsäuregemisch von guter Krystallisierbarkeit hergestellt ist (vgl. S. 256), wird dasselbe zuerst bei gewöhnlicher Temperatur unter etwa 300 at Rohrwasserdruck[1]) gepreßt, um den größten Teil der flüssigen Fettsäuren zu entfernen. Dann werden die „kaltgepreßten" Fettsäuren einer zweiten hydraulischen Pressung zwischen erwärmten Preßplatten unterworfen, um dann möglichst den letzten Rest der flüssigen Fettsäuren zu entfernen, was allerdings in der Praxis nicht vollkommen gelingt. Nach Dubovitz[2]) ist die Warmpressung deswegen erforderlich, weil die Ölsäure in der Kälte vom Stearin in Form von Mischkrystallen gebunden wird. Eine vollkommene Trennung der flüssigen von den festen Anteilen durch Pressen ist überhaupt unmöglich, wie näher in Bd. I, S. 381 dargelegt ist. Bei dieser Warmpressung schmelzen auch Anteile der festen Säuren aus. Schließlich wird der Ablauf von den Warmpressen, der stets größere Mengen fester Säuren enthält, nach vorgängiger Waschung nochmals kalt und dann warm gepreßt. Dieser stearinreiche Ablauf wird als „Retourgang" bezeichnet. Die Retourgänge werden mit frischer Rohfettsäure gemischt verarbeitet. Auch können sie vor der Verarbeitung mit anderen Betriebsretouren gemischt werden. Um auch die in den flüssigen Fettsäuren der Kaltpressung enthaltenen Anteile an festen Säuren möglichst vollständig zu gewinnen, werden erstere nach entsprechender Abkühlung einer Filtration in Filterpressen unterworfen. Das hierbei resultierende „filtrierte Olein" wird dann nach erneuter Abkühlung nochmals filtriert, aus welch letzter Operation das „technische Olein" hervorgeht. Die Rückstände der Filterpressen werden mit ungepreßter Fettsäure gemischt und so der Kaltpresse wieder zugeführt.

Es ergibt sich also folgendes Arbeitsschema:

1) Der Druck variiert je nach der Härte der Masse. Über den Druck in hydraulischen Pressen vgl. Bd. I dies. Handb., S. 366 f. — 2) Dubovitz, Techn. Krystallographie des Stearins. Seifens.-Ztg. 1911, 38, 1164, 1208. Daselbst Tabelle über Schmelzpunkte und andere Eigenschaften von Gemischen von Palmitin- und Stearinsäure. Vgl. auch C. Hajek, Seifens.-Ztg. 1912, 1066, sowie Bd. I dieses Handbuches, S. 55.

α) Vorbereitung der Fettsäuren für die Kaltpresse.

Die Vorbereitung der Fettsäuren für die Kaltpresse besteht:
1. Im evtl. **Waschen** mit Schwefelsäure und Wasser; 2. im evtl. **Verschneiden**; 3. im **Krystallisieren**; 4. im **Einfüllen** in die **Preßtücher.**

Waschen. Die destillierten Fettsäuren können zur Zersetzung von aus der Destillationsblase, dem Kühler und den Vorlagen stammenden färbenden Metallseifen erst mit verdünnter Schwefelsäure und zur Entfernung dieser mit Wasser gewaschen werden. Verfärbungen finden nicht statt, wenn statt Kupfer ausschließlich Aluminium, Monelmetall oder entsprechende Metalle verwendet werden. Waschen ist alsdann überflüssig.

In dem homogen flüssigen Fettsäuregemisch sind die festen Fettsäuren in den flüssigen gelöst. Bei der Abkühlung kristallisieren die festen Säuren aus. Je langsamer die Fettsäuren erstarren, desto schöner ausgebildete Krystalle erhält man und desto besser lassen sich die Fettsäuren pressen, d. h. feste und flüssige Anteile voneinander trennen.

Verschneiden. Das Eintreten einer guten Krystallisation ist außerdem in hohem Maße von der chemischen Beschaffenheit des Fettsäuregemisches abhängig, man ist daher bestrebt, demselben eine für das Zustandekommen einer guten Krystallisier- und damit Trennbarkeit günstige Zusammensetzung zu erteilen. Zu diesem Zwecke stellte man früher Mischungen der Neutralfette her und brachte diese zur Spaltung und Destillation, wobei man sich in bezug auf die Krystallisation häufig täuschen konnte und vollkommen vom Zufalle abhängig war, weil sehr häufig (besonders animalische) Fettsäuren, auch der gleichen Provenienz, verschiedene Krystallisationsfähigkeit zeigen. Hierzu kommt noch, daß man nicht immer allein die direkt aus den Neutralfetten erzielten Fettsäuren verarbeiten kann, sondern gewöhnlich größere oder geringere Mengen von Retouren aus dem Betriebe zuzumischen genötigt ist, die mikrokrystallinischer sind als das ursprüngliche Destillat. Man arbeitet deshalb in größeren Betrieben, welche leichter besondere Apparate für die verschiedenen Fettsorten aufstellen können als kleine Fabriken, vorteilhaft so, daß die animalischen Fette bis nach der Destillation vollkommen getrennt von den vegetabilischen geführt werden. Erst vor der Kaltpresse werden sie in passenden Verhältnissen gemischt, wobei man ihnen die zulässigen Zuschläge an Retouren geben kann.

Eine gut preßfähige Masse soll deutliche, aber nicht zu grobe Krystallisation an der Oberfläche zeigen und auf einen langsamen Druck mit dem Finger deutlich Öl abscheiden. Zu grobe Destillation liefert ein Stearin, das zwar prachtvoll weiß wird, aber sich schlecht auf Kerzen verarbeiten läßt. Diese erhalten nämlich infolge der großen Transparenz des krystallisierten Stearins ein graues Aussehen und werden häufig auch fleckig, da sich die starken Krystallisationserscheinungen durch kein Mittel vollkommen kompensieren oder verhindern lassen. Ein noch größerer Übelstand ist die brüchige und spröde („friable") Beschaffenheit zu stark krystallinischer Stearine. Dubovitz (l. c.) hat die Krystallisationsfähigkeit verschiedener Mischungen von Palmitinsäure und Stearinsäure untersucht. Palmölstearin entspricht einem Gemisch von 70% Palmitinsäure und 30% Stearinsäure (theoretischer Schmelzpunkt 55,1°), Talgstearin einem solchen von 40%. Palmitinsäure und 60% Stearinsäure (theoretischer Schmelzpunkt 60,3°) und Knochenfettstearin einem Gemisch von etwa 65% Palmitinsäure und 35% Stearinsäure. Auf Grund dieser Zusammensetzung erhält man gut krystallinische Gemische dann, wenn die Mischung nach Dubovitz 50 bis 60% Palmitinsäure neben 50 bis 40%

Stearinsäure enthält. Außerdem ist das Krystallisationsvermögen naturgemäß von der Reinheit im Zusammenhang mit der Acidifikation abhängig. B. H. Nicolet[1]) fand, daß die Stearine des Handels, auf ölsäurefreie Substanz berechnet, 52,5 bis 55% Palmitinsäure enthalten und einen Schmelzpunkt von 55,32 bis 55,66° aufweisen.

Zur Beurteilung der Krystallisation sollen vor der Mischung der Fettsäuren im Betriebe Proben im Laboratorium hergestellt werden, und zwar zunächst nur Mischungen der frischen Fettsäuren. Diese Mischung wird in eine Porzellan- oder Weißblechschale möglichst heiß vergossen und der langsamen Abkühlung und Erstarrung überlassen. Nach dem Aussehen und der Preßfähigkeit dieser ersten Vorprobe stellt man Mischungen der frischen Fettsäuren mit den Retourgängen (also Retouren der Warmpressen, Teerfettsäuren und Oleinpreßlingen) her, die man immer möglichst rasch aufarbeitet, damit sie nicht den Betrieb zu sehr belasten.

Krystallisieren.

Krystallisiergefäße: Früher ließ man die gewaschenen fertigen Mischungen möglichst heiß in große, flache Bassins ab, in welchen sie langsam erstarrten. Nach dem Erstarren wurden sie mit besonderen Messern in Kuchen von entsprechen-

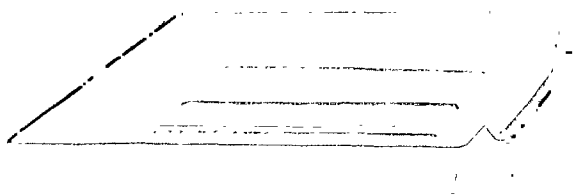



Fig. 88. Wanne zum Gießen der Kuchen für die Kaltpresse.

der Größe zerschnitten und dann gepreßt. Die so hergestellten Kuchen zeigten zwar infolge der sehr langsamen Abkühlung sehr schöne Krystallisation, man kam jedoch bald von diesem Verfahren ab, da das Zerschneiden viel Handarbeit erfordert und es sehr lange dauert, bis die Fettsäuren ganz abgekühlt und erstarrt sind. Außerdem werden dabei sehr große Räume in Anspruch genommen.

Heute gießt man allgemein in kleine Krystallisationsgefäße, die in einem passenden Verhältnis zur Tischgröße der Kaltpresse stehende Kuchen liefern. Die Kuchengröße soll so bemessen sein, daß zwei oder vier solcher Kuchen auf dem Tische der Presse Platz finden, die Höhe wird so gewählt, daß nach der Kaltpressung der Kuchen noch genügend dick ist, um in der Warmpresse gepreßt werden zu können. Diese Gefäße (Fig. 88), **Wannen** genannt, sind flache, viereckige Kästen in Form von umgekehrten Pyramidenstumpfen, d. h. sie erweitern sich nach oben, damit die Fettsäurekuchen nach dem Erkalten leicht aus der Form gebracht werden können. Die Maße werden ziemlich allgemein so gewählt, daß die Kuchen eine Basis von 500 × 460 mm und eine Höhe von 40 mm erhalten. An einer der Schmalseiten besitzen die Wannen in einer lichten Höhe von ca. 40 mm eine Schnauze oder 3 bis 4 rechteckige, flache Ausschnitte, welche als Überläufe dienen.

---

1) B. H. Nicolet, J. Ind. Engin. Chem. 1920, 677; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 700.

Diese Wannen aus Eisenblech sind gewöhnlich aus einem Stücke gestanzt und werden entweder gut verzinnt oder emailliert. Blanke Eisenwannen kann man nicht brauchen, da das Eisen die Fettsäure durch Bildung von Eisenseifen, welche sich kaum vollständig auswaschen lassen, gelb färbt. Gut sind emaillierte Wannen, die heute in solcher Qualität hergestellt werden, daß ein Springen und Abbröckeln der Emailglasur nur selten vorkommt.

Die verzinnten Wannen haben den Nachteil, daß die Verzinnung mit der Zeit durch die Fettsäure gelöst wird, die Fettsäurekuchen sich an den blanken Eisenstellen festsetzen und sich nur schwer und kaum ohne Bruch aus den Wannen „ausschlagen" lassen. Derselbe Fehler zeigt sich auch dann, wenn die Verzinnung nicht ganz glatt ist.

Lach empfiehlt Wannen aus Aluminium, die sich in der Praxis befriedigend bewährt haben.

Die Wannen werden in **Stellagen** (Fig. 89) aus Hartholzleisten oder Eisen, die auch verzinnt sein können, so aufgestellt, daß in übereinander befindlichen Reihen die Schnauzen abwechselnd nach vorn und nach hinten zeigen. Eine ganze Reihe solcher Stellagen wird nebeneinander vereinigt. Die Stellagen müssen genau horizontal stehen, damit die Kuchen gleichmäßige Dicke haben.

Fig. 89. Wannenstellage.

Die eisernen Stellagen nehmen zwar weniger Platz ein als hölzerne, aber die Verzinnung löst sich bald ab, und sie sind schwer rein zu halten. Sie werden so hoch gemacht, daß sie von einem stehenden Manne mit ausgestrecktem Arme eben noch leicht bedient werden können, also ca. 180 cm hoch, und enthalten 14 bis 16 Wannen. Die Breite einer Stellage beträgt meist ca. 110 cm, die Tiefe ca. 50 cm.

Die Fig. 90 zeigt nach Rosauer die Anordnung der Stellagen. Die abgebildete Anlage gehörte zu einer täglich 10000 kg Rohmaterial verarbeitenden Fabrik und war für 408 Stellagen, à 16 Kuchen, also für 6528 Kuchen, berechnet. Dies entsprach einer Fettsäuremenge von ca. 261 Meterzentner, also mehr als der doppelten Menge des zu verarbeitenden Rohmaterials. Diese Größe ist notwendig, da man immer erhebliche Mengen an Retouren mit zu gießen hat.

Oberhalb der Stellagenreihen werden dichte Rinnen aus Holz befestigt, welche über jeder Wannenreihe ein ca. 30 mm weites Loch erhalten, das mit einem langen, konischen Holzstopfen verschlossen wird. Rinnen aus Kupferblech bewähren sich nicht, da das Kupfer durch die Fettsäure angegriffen wird und diese grün färbt. Auch werden die Löcher durch das wiederholte Einsetzen und Wiederherausziehen der Stopfen fortwährend erweitert, so daß der Abschluß undicht wird.

Das Gießen: Nachdem die Wannenstellagen zur Beschickung mit der Fettsäure vorbereitet sind, wird diese durch die obenerwähnten Rinnen in die Wannen geleitet. Die Fettsäure muß nach der Waschung im Gefäß gestanden haben, damit sich das Waschwasser völlig absetzen kann. Nach Ablassen des Wassers wird die Fettsäure möglichst heiß in die Rinnen abgelassen, oder wenn das Reservoir tiefer als die Rinnen steht, in die Rinnen gepumpt. Man öffnet in jeder Rinne 3 bis

4 Stopfen, je nach der Menge Fettsäure, welche in der Zeiteinheit in die Rinne gebracht werden kann, auch mehr, so daß die Fettsäure in die Wannen abläuft. Die Fettsäure fließt zunächst in die oberste Wanne der jeder Rinnenöffnung entsprechenden Stellage, um dann nach Füllung der obersten Wanne durch die Schnauze in die nächstfolgende abzufließen. Sind alle Wannen einer Stellage bis auf die

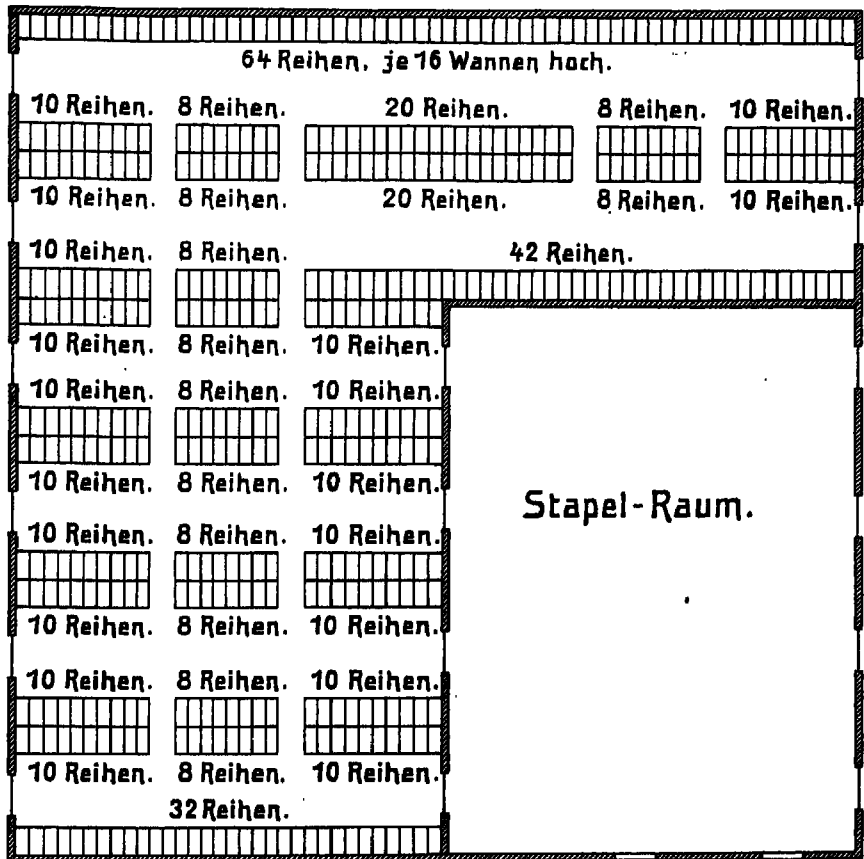



Fig. 90. Grundriß einer Kuchengießerei mit Stapelraum für die Kuchen der Kaltpresse.

untersten gefüllt, so schließt man den Zulaufstopfen dieser Reihe und öffnet den der nächstfolgenden, bis sämtliche Stellagen unter der Rinne gefüllt sind; dann verlegt man den Zulauf zu einer anderen Rinne. Man muß den Zulauf zu den Wannen einer Stellage bereits vor Füllung aller Wannen schließen, weil die Fettsäuremenge, welche in den oberen Wannen sich zu dem Zeitpunkte der Absperrung noch oberhalb der Schnauze befindet, erfahrungsgemäß genügt, um die letzten Wannen noch voll zu füllen. Würde man den Zulauf später abstellen, so liefe die Fettsäure aus der letzten Wanne auf den Fußboden des Raumes über.

Krystallisier- und Lagerräume.

Die Räume, in welchen die Fettsäuren gegossen werden, müssen im Sommer gut gelüftet werden, da sonst das Erstarren der Kuchen zu lange Zeit in Anspruch

nähme, und müssen im Winter heizbar sein, da zu rasches Erstarren und zu tiefe Abkühlung die Preßfähigkeit beeinflußt. Zu rasch erstarrte Massen krystallisieren nämlich schlecht, zu kalte Massen lassen sich nicht pressen, weil nicht nur die festen, sondern auch die sonst flüssigen Fettsäuren erstarrt sind.

Nach dem Erkalten der Kuchen werden diese auf geeigneten fahrbaren Tischen aus den Wannen durch Umkehren derselben „ausgeschlagen" und in manchen Fabriken in einem neben dem Gießraume gelegenen Lagerraume, welcher auch gleichmäßig temperiert sein soll, übereinander aufgestapelt. Unter die einzelnen Kuchenstöße legt man alte Preßtücher, welche das etwa aus den Kuchen abtropfende Olein aufsaugen sollen. Es ist unzweckmäßig, die Kuchenstöße höher als etwa 180 cm zu machen, weil durch das große Gewicht der oberen Kuchen die unteren gepreßt werden, wodurch Oleinverluste entstehen.

Zur vollkommen gleichmäßigen Ausbildung der Krystallisation kann man dort die Kuchen ca. 8 Tage lagern lassen. Eine längere Lagerzeit, wie sie von manchen Fachleuten gefordert wird — einige gehen sogar so weit, eine vierwöchentliche Lagerzeit zu verlangen —, ist zwecklos, erfordert zu große Räume und verursacht große Verluste an Zinsen.

Dubovitz[1]) empfiehlt, den Lagerraum, in dem die Kuchen vor der Pressung lagern, möglichst kühl zu halten. Bei tiefer Temperatur vermag das Olein nur wenig Stearin aufzulösen, und man erhält beim Abpressen ein stearinarmes Olein von niedrigem Erstarrungspunkt. Bei Aufbewahrung der Fettsäurekuchen in einem Raum von ca. 9° C hatte das abfließende Olein bei Beginn der Pressung den Titer 9,4° C. Im Verlauf der Pressung nach Erreichung eines Preßdruckes von 200 kg pro Quadratzentimeter stieg er auf 10,9°. Die Abkühlung der Fettsäurekuchen soll nicht im Gießraum selbst stattfinden, weil in diesem eine mäßig warme Temperatur herrschen muß, damit die Abkühlung langsam vor sich geht und die Fettsäure gut krystallisiert. Dubovitz empfiehlt als Anfangstemperatur für den Gießraum vor dem Gießen 25° C. Während des Gießens steigt die Temperatur auf 35° C und soll beim Ausschlagen der Kuchen aus den Wannen nicht über 30° C betragen. Am empfehlenswertesten ist es, durch gelinde Ventilation den Krystallisationsraum während der Erstarrung der Fettsäure wieder auf höchstens 25° C zu bringen.
Die ca. 25° warmen Kuchen kommen in den Kühlraum, wobei eine zu rasche Abkühlung zu vermeiden ist. Die Kuchen werden nicht dicht aufeinandergelegt, sondern mit Zwischenräumen, um die Abkühlung zu erleichtern. Die Temperatur des Kühlraumes darf nicht unter 7° C sinken, weil auch die reine Ölsäure schon bei 4° erstarrt.
Nach den Erfahrungen Rosauers aber werden Fettsäuren, die bei 25° noch genügend fest sind, um beim Ausschlagen aus den Wannen nicht zu zerbrechen, bei 9° so hart, daß sie sich nicht mehr pressen lassen. Bei 9° noch gut preßbare Massen müssen andererseits bei 25° zum unbeschädigten Ausschlagen zu weich sein. Der Schluß scheint daher gestattet, daß die Fettsäurekuchen nach den von Dubovitz angewendeten Kühlzeiten immer noch wesentlich wärmer als der Kühlraum sind. Auch die Stéarinerie Française[2]) gibt an, daß man bei der Kaltpressung bei keiner unterhalb 18° C liegenden Temperatur arbeiten dürfe, wenn man einen guten, für die Warmpressung brauchbaren Preßkuchen erhalten will.

Das Einfüllen in die Preßtücher.

Die Kuchen werden im Lagerraume in Tücher aus tierischer Faser[3]) eingeschlagen, und zwar verwendet man Preßtücher aus Ziegenhaar, die billig, aber wenig haltbar sind, oder besser solche aus Schafwolle bzw. Kamelhaar. Tücher aus Kamelhaar werden vielfach für diese Zwecke als am haltbarsten angesehen[4]).

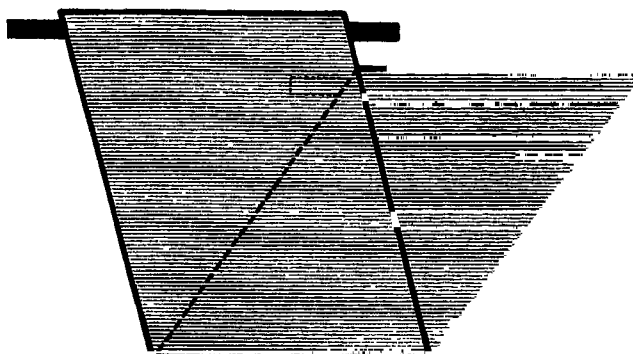
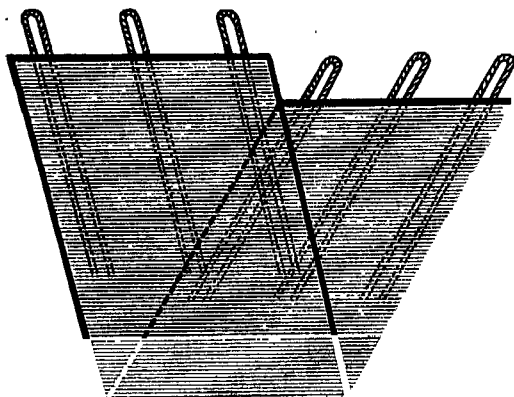
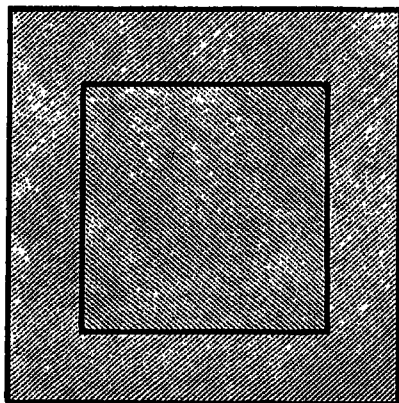
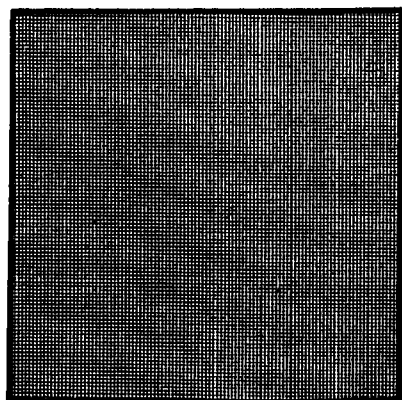
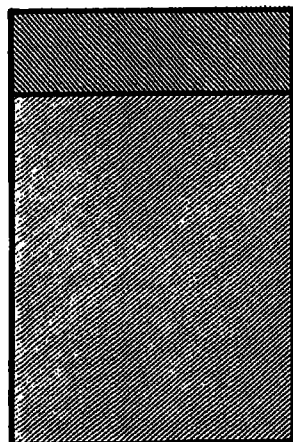
1) Dubovitz, Seifens-Ztg. 1909, 36, 316. Daselbst befindet sich auch der Grundriß einer Krystallisations-, Kühl- und Preßanlage. — 2) Fischers Jahresbericht 1890, 36, 104. — 3) Für die Prüfung auf Beimengung vegetabilischer Faser empfiehlt Lach (Stearinindustrie 1908, S. 108) Aufkochen mit verdünnter Kalilauge. — 4) Über Preßtücher aus Menschenhaargarn vgl. Seifens.-Ztg. 1912, 39, 1282.

Nr. 1. Preßsäcke für hydraulische Warmpressen (Etreindelles) mit Stabeisen.

Nr. 2. Preßsäcke für hydraulische Warmpressen (Etreindelles) mit Ösen.

Nr. 3. Wollpreßtücher mit Einlage für hydraulische Kaltpressen.

Nr. 4. Wollpreßtücher ohne Einlage für hydraulische Kaltpressen

Nr. 5. Säcke.

Fig. 91.

Man schlägt in jedes dieser Tücher, die mit oder ohne Einlage hergestellt werden, siehe Fig. 91, Nr. 3 und 4, einen Kuchen oder steckt ihn in einen Sack aus dem gleichen Material, wie ihn Nr. 5 derselben Fig. 91 darstellt. Die Tücher müssen der Kuchengröße angepaßt sein und werden so groß gewählt, daß beim Einschlagen des Kuchens der jenseitige Rand desselben vom freien Tuche fast erreicht wird.

Die Preßtücher verschleißen ziemlich rasch und müssen deshalb dauernd kontrolliert werden. Die kleinsten Risse sollen sofort ausgebessert werden, wenn man die Tücher möglichst lange erhalten will. Kleine Löcher werden mit der Näh-

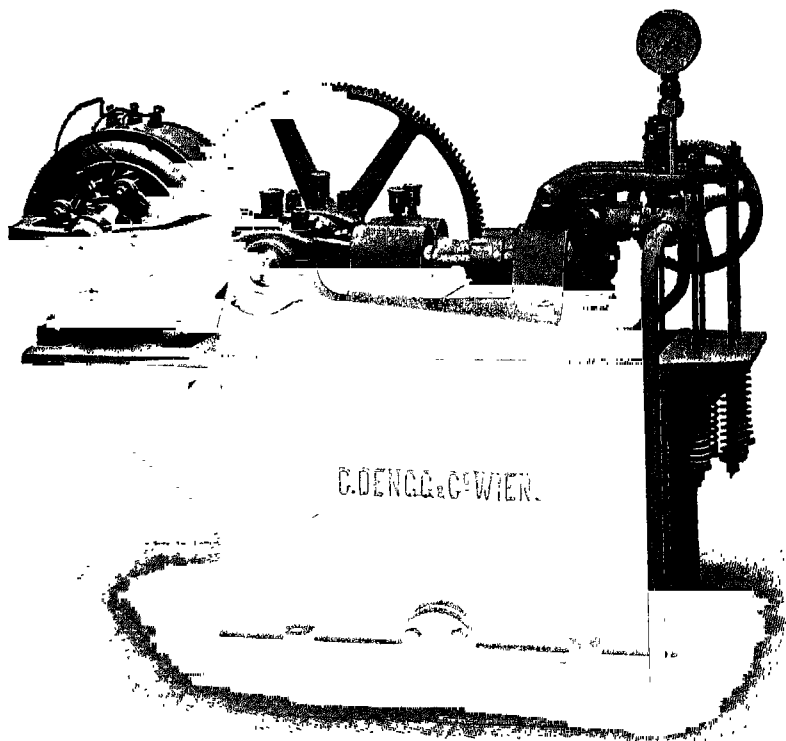



Fig. 92. Liegende hydraulische, zweizylindrige Preßpumpe mit direktem elektrischen Antrieb.

maschine gestopft, auf größere werden Flicken eingesetzt. Ist die ganze Fläche des Tuches bereits zerschlissen, so setzt man zweckmäßig aus den Randstreifen, welche einer bedeutend geringeren Abnützung unterliegen als die Mitte des Tuches, ein neues Tuch zusammen.

Für die Warmpresse werden die kalt gepreßten Kuchen in Preßsäcke aus Ziegenhaar, sog. Etreindelles (Fig. 91, Nr. 1 und 2), gehängt. Diese bilden zwei unten vereinigte Rechtecke, die entweder auf den Zugstangen mit ihren Stabeisen (Nr. 1) gleiten, oder an einem gleichfalls auf den Zugstangen der Presse aufliegenden Holz- oder Eisenstab mittels Ösen (Nr. 2) angehängt werden. Die Preßsäcke sind bis zu ca. 30 mm dick, doch pressen sie sich bald flach, so daß sie dann kaum mehr halb so stark sind. Dabei werden sie aber in der Presse

bedeutend länger, oft um 20 cm und mehr, und nützen sich deshalb ebenfalls ziemlich rasch ab[1]).

Kind hat versucht, statt der teuren Ziegenhaar-Etreindelles solche aus Hartholzleisten herzustellen, die jalousieartig durch Kupferdrähte aneinandergereiht wurden. Er soll in der von ihm geleiteten Kerzenfabrik Mira in Italien zwar sehr gute Resultate erzielt haben, doch fanden diese Säcke in der Industrie keine Verbreitung.

Der Zweck der Preßsäcke ist, die in die Tücher eingeschlagenen Kuchen in den liegenden Warmpressen festzuhalten, außerdem aber die Wärme der geheizten Preßplatten zu dämpfen und gleichmäßig auf den ganzen Kuchen zu verteilen.

β) Das Pressen.

Allgemeines.

Das Prinzip der hydraulischen Pressen[2]) ist im ersten Bande dieses Handbuchs auf S. 366ff. ausführlich auseinandergesetzt. Über Preßpumpen finden sich eingehende Mitteilungen auf S. 449ff., über Druckakkumulatoren auf S. 454ff. des ersten Bandes; hier seien deshalb nur diejenigen Apparate angeführt, die speziell in der Stearinindustrie verwendet werden.

Fig. 92 zeigt eine liegende, hydraulische, zweizylindrische Preßpumpe mit direktem elektrischen Antriebe der Maschinenfabrik G. Roth, Abteilung C. Dengg & Co., in Wien; der elektrische Antrieb dieser Preßpumpen ist nur dann zu empfehlen, wenn eine Transmission nicht oder nur schwierig anzubringen ist.

Da in größeren Betrieben alle Preßpumpen vorteilhaft an einer Stelle vereinigt werden, auch eine größere Pumpe oft mehrere Pressen bedient, der Arbeiter aber nicht gleichzeitig die Regulierung der Pumpe und die Beaufsichtigung der Pressen ohne entsprechende Vorrichtung allein besorgen könnte, so hat man sog. Sperrstöcke konstruiert, die wenig Platz einnehmen und leicht in der Nähe der Pressen angebracht werden können. Soll der Druck in der Presse langsamer steigen, so wird durch den Sperrstock ein Teil des Druckwassers durch Verstellen eines Hahnes zur Pumpe zurückgeleitet. In Fig. 93 sind verschiedene Sperrstöcke, deren Inneneinrichtung in Band I, S. 460, dargestellt und beschrieben ist, abgebildet. Am besten arbeitet man natürlich auch bei Stearinpressen mit automatischer Pumpenkolbenauslösung und Akkumulatoren (s. Bd. I, S. 451ff.).

Die Kaltpressen.

Stehende Pressen.

Fig. 94 zeigt eine stehende hydraulische Kaltpresse. Ähnliche Pressen werden in den meisten Stearinbetrieben gebraucht. Von den im ersten Bande beschriebenen Ölpressen steht diese Presse den Marseiller Pressen am nächsten. Sie wird durch 3 bis 4 an Ketten hängende, verzinnte oder verzinkte, starke Eisenbleche in ebenso viele Abteilungen geteilt. Diese Platten haben Führung an den Säulen der Presse und sollen das eingeladene Gut während des Pressens möglichst

---

1) Luksch (Chem. Umschau 1920, 27, 209) löst unbrauchbar gewordene Etreindelles in 38° Bé starker Lauge und gewinnt die aufgesogene Fettsäure durch Ansäuern zurück! — 2) Über die richtige Errechnung des wirklichen Preßtischdruckes s. Lach, Stearinindustrie 1908, S. 111.

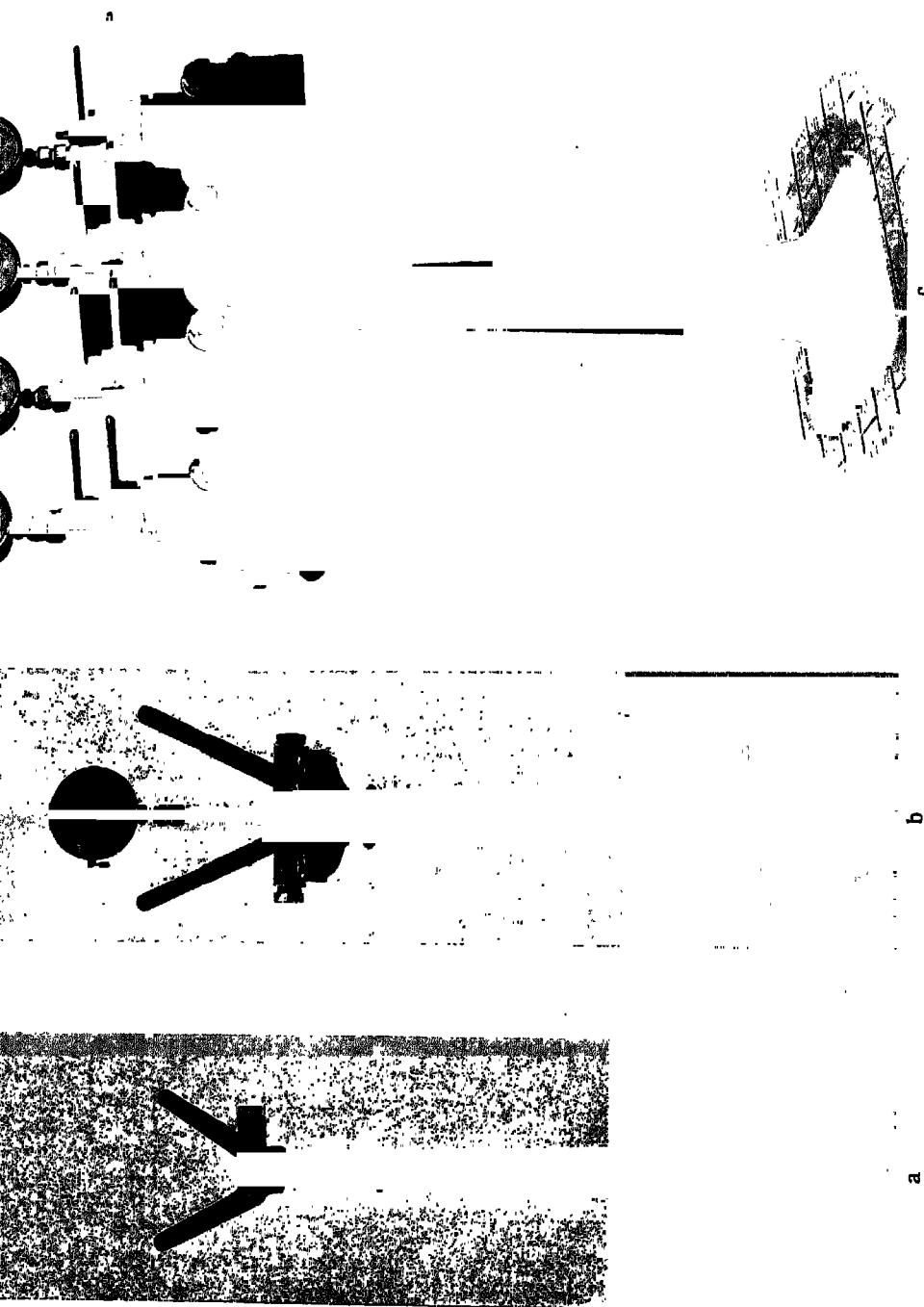



Fig. 93. Sperrstöcke von C. Dengg & Co. in Wien. a einfacher, b doppelter, c vierfacher.

vor Verschiebung bewahren. Den Preßtisch selbst bildet eine ebene Platte, um welche eine Rinne läuft, die das aus den Kuchen abtropfende Olein auffängt und durch eine Öffnung in die Sammelreservoire abführt.

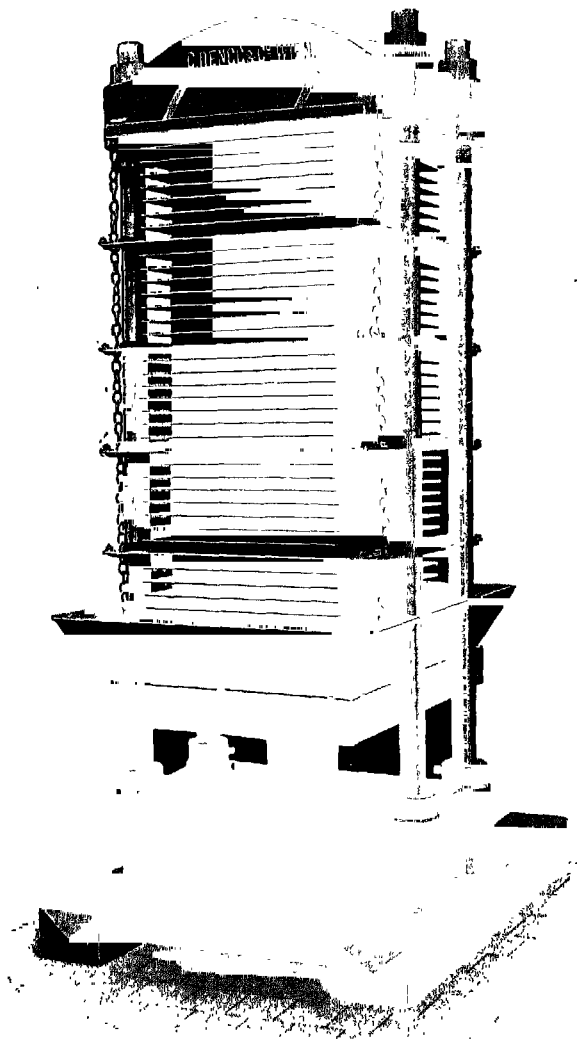



Fig. 94. Stehende hydraulische Kaltpresse.

Beschickung der Presse.

Zur Beschickung der Presse wird der Preßkolben in seine tiefste Lage gebracht, wodurch die die Platten tragenden Ketten gespannt werden und der Laderaum in leicht zugängliche Kammern geteilt wird. Darauf werden die in die Preßtücher oder -säcke eingeschlagenen Kuchen möglichst gleichmäßig so auf dem Preßtische verteilt, daß dieser nahezu vollkommen bedeckt ist, und nur

ca. 100 mm auf jeder Seite des Tisches frei bleiben[1]). Auf jede zweite Kuchenlage legt man ein 2 bis 3 mm starkes Eisenblech. Diese dünnen Bleche haben den Zweck, seitliche Verschiebungen des Gutes zu verhindern und den Abfluß des Oleins zu erleichtern.

Die Kuchen müssen genau in der Mitte der Presse liegen, da sie sich sonst schief stellen, was zu Brüchen der Preßsäulen infolge ungleichmäßiger Belastung führen kann. Ist die Presse ganz gefüllt, so wird der große Kolben der Pumpe, der Füllkolben, in Tätigkeit gesetzt, oder man läßt durch Niederdruck-Akkumulatoren den Preßkolben in die Höhe gehen, bis das in der Druckleitung am Sperrstock angebrachte Manometer einen Druck von etwa 15 at anzeigt. Ist dieser Druck erreicht, so läßt man nur den kleinen Kolben der Pumpe weiterarbeiten, bis der Zeiger des Manometers auf ca. 50 at steht. Dann stellt man die Pumpe ab, wodurch die Presse zurückgeht. Durch dieses sog. „Vorpressen“ sind die Kuchen so weit zusammengepreßt, daß noch weitere Kuchen in die Presse „nachgesetzt“ werden können. Je nach dem zu pressenden Material und der Größe der Presse kann drei- bis viermal nachgesetzt werden. Nach dem letzten Nachsetzen wird die Presse fertiggepreßt, d. h. man steigert den Druck langsam auf 150 bis 300 at. Sowohl die Geschwindigkeit der Druckzunahme, als die Höhe des Druckes ist von der Härte und Krystallisation der zu pressenden Masse abhängig[2]).

Fertigpressen.

Während des Fertigpressens muß der Arbeiter mit der Hand am Sperrstock die Presse fortwährend im Auge behalten. Das Olein muß klar ablaufen; wird es trübe, so arbeitet die Presse zu rasch, tropft es zu langsam ab, so arbeitet sie zu langsam. Tritt die Fettmasse an einzelnen Stellen aus den Tüchern in nudelförmigen Gebilden, sog. „Würmchen“ aus, so liegt dies daran, daß an diesen Stellen Löcher in den Tüchern sind; in diesem Falle muß man das austretende Material sammeln und von den Blechen abstreifen, damit es nicht ins Olein fällt. Treten aber diese Würmchen auf allen Tüchern auf, oder bedecken sich die Tücher gleichmäßig mit einer grauen Masse, so arbeitet die Pumpe zu rasch oder die Krystallisation ist nicht genügend ausgebildet. Letzteres kann auch auf mangelhafter Spaltung der Masse beruhen. Statt sie nochmaliger Spaltung zu unterwerfen, kann man sie auch gut gespaltenen Massen in kleinen Mengen zumischen, um so ihren Neutralfettgehalt unschädlich zu machen. Ein anderer Anlaß zur Würmchenbildung besteht darin, daß die Masse zu kalt gegossen bzw. zu rasch abgekühlt wurde oder zu hart ist. Beginnt eine Presse zu „treiben“[3]), wie der Fachausdruck für diese Erscheinung lautet, so muß sie sofort außer Betrieb gesetzt werden und einige Zeit ruhen, da sonst die Tücher platzen und die ganze Masse aus den Tüchern herausgedrückt wird.

Je nach der Größe der Pressen dauert eine Pressung einschl. Ein- und Ausladen 4 bis 6 Stunden. Zu rasches Pressen ist unbedingt zu vermeiden, weil das Olein sich dabei schlecht von den festen Fettsäuren scheidet.

Da die Preßarbeit in vielen Betrieben in Akkord bezahlt wird, so empfiehlt es sich, zur Kontrolle der Pressung außer den gewöhnlichen Zeigermanometern auch noch Registriermanometer an jeder Presse anzubringen, weil hierdurch

---

1) Marazza empfiehlt Kaltpressen mit großen Preßtischen (für 4 bis 6 Kuchen), welche er wegen ihrer größeren Leistungsfähigkeit den vielfach verwendeten Preßtischen für nur 3 Kuchen vorzieht. (Die Stearinindustrie, S. 72, 73. Daselbst sind auch Normaldaten für die Konstruktion größerer Pressen gegeben.) — 2) Vgl. über Drucksteigerung in der Presse Bd. I, S. 372ff. — 3) Vgl. Bd. I, S. 380.

die Dauer einer jeden Charge genau nachgeprüft werden kann. Der Akkord wird nach der Zahl der fertigen Pressen berechnet, so daß nicht zu befürchten ist, daß absichtlich zu wenig Pressen gemacht werden. Dagegen kann man es vermeiden, daß infolge überhasteter Arbeit, des höheren Verdienstes wegen, schlecht gepreßte Fettsäuren an die Warmpressen abgeliefert werden.

Ist eine Presse fertiggepreßt, was man daran erkennt, daß kein Olein mehr abtropft, so wird die Pumpe ausgeschaltet und nach dem Zurückgehen des Kolbens das Gut entladen und zur Warmpresse geschafft. Man beläßt die Kuchen zur Warmpressung meistens in den Preßtüchern, in welchen sie kalt gepreßt wurden. Die Dicke der Fettsäurekuchen geht bei der Kaltpressung von etwa 4 cm auf etwa 2 cm herunter.

Manche Fabriken schmelzen die aus der Kaltpresse kommenden Massen nochmals auf, gießen sie in niedrige Wannen und pressen sie, ohne sie in Tücher einzuschlagen, dann in der Warmpresse. Dieses Verfahren ist zwar zeitraubend und kostspielig, liefert aber sehr schönes Stearin. Unbedingt nötig ist dieses Umformen in solchen Betrieben, in welchen die Kuchen für die Kaltpressen so dick hergestellt werden, daß sie in der Warmpresse nicht gleichmäßig durchwärmt werden könnten, oder so dünn, daß sie beim Warmpressen ganz ausgeschmolzen werden würden.

Fig. 95. Stehende Stearin-Kaltpresse von Wegelin & Hübner, Halle.

Liegende Kaltpressen.

Morâne jeune in Paris, Wegelin & Hübner in Halle u. a. bauten auch horizontale Kaltpressen. Die Morânesche Presse bildet eigentlich ein System von zwei Pressen, von welchem die eine feststeht, die andere auf Rädern beweglich ist und Zugstangen, die am Preßtisch der festen Presse befestigt sind, besitzt. Wird die Presse in Tätigkeit gesetzt, so preßt der Kolben der feststehenden Presse seinen Preßtisch vor, und dieser zieht mit Hilfe der Zugstangen den beweglichen Teil mit, so daß die Kuchen dieses Teiles gegen einen festen, am Boden des Preßzylinders angebrachten Preßkopf angepreßt werden. Ist die Masse ausgepreßt, so wird am Sperrstock der Wasserzutritt so reguliert, daß das Wasser in zwei seitliche Zylinder mit langen Kolben

tritt, und hierdurch die Presse wieder in die normale Stellung gebracht wird, indem der bewegliche Teil und mit diesem der Tisch des festen Teiles zurückgeführt wird.

Die in Fig. 95 abgebildete liegende Kaltpresse von Wegelin & Hübner wirkt nur einseitig, wie die im folgenden zu beschreibenden Warmpressen. Das Zurückziehen des Preßstempels erfolgt auch hier durch zwei seitlich vom Preßzylinder liegende Rückzugszylinder.

Diese liegenden Kaltpressen sind bedeutend teurer als die stehenden.

Die Warmpresse.

Die Warmpressen sollen zwar in der Nähe der Kaltpressen stehen, aber besser nicht in demselben Raume, da die Erwärmung des Raumes durch die Heizung der Warmpressen auf die noch nicht kalt gepreßte Masse ungünstig wirken könnte.

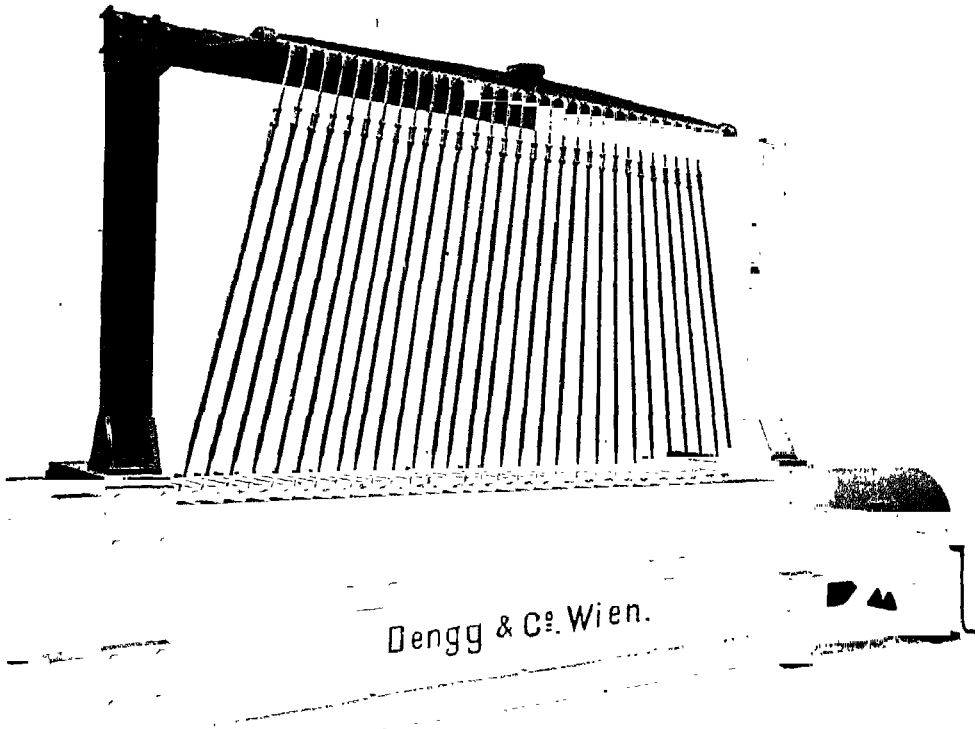



Fig. 96. Hydraulische Warmpresse mit Dampfzuführung von oben und seitlicher Verschalung zum Schutze gegen Wärmeverluste.

Das Prinzip der Warmpressen ist das gleiche wie das der Kaltpressen; doch werden erstere immer liegend ausgeführt, weil der von der Warmpresse abfließende Retourgang infolge seines hohen Schmelzpunktes rasch erstarrt und deshalb beim Abfließen durch Wärmezufuhr flüssig erhalten werden muß, was nur bei liegenden Pressen bequem möglich ist.

Die Zurückführung des Preßkolbens in die Anfangsstellung geschieht entweder durch Gegengewichte, welche über Rollen an Ketten, die an dem Preßtisch gefestigt sind, in einer Vertiefung des Bodens hängen, oder durch dieselbe Vorrichtung, die bei den liegenden Kaltpressen beschrieben wurde[1]).

Der Preßtisch hat an den oberen Stangen Führungen, da er sonst überhängen würde, falls er weit vorgeschoben ist. In den Pressen hängen auf den Zugstangen, auf welche der Druck gleichmäßig verteilt werden muß, durch vorspringende Zapfen geführt, 24 bis 30 Platten aus bestem Gußstahl, welche durch Dampf oder nach L. Droux durch heißes Wasser geheizt werden.

Die Dampfzuführung geschieht entweder von oben, wie in Fig. 96, einer hydraulischen Warmpresse von C. Dengg & Co. in Wien, oder von unten, wie in der Presse Fig. 97. An einem gemeinsamen festen Zuleitungsrohre sind beispielsweise ebenso viele durch Stopfbüchsen beweglich gemachte Dampfzuführungsröhrchen befestigt, als bewegliche Preßplatten in der Presse hängen.

Fig. 97. Warmpresse mit Dampfzuführung von unten.

Preßplatten.

Die Preßplatten wurden früher zweiteilig hergestellt. Beide Teile hatten vertiefte Kanäle, welche genau aufeinanderpaßten; wurden die beiden Teile gedichtet zusammengeschraubt, so bilden die Kanäle Röhren, welche die Platte durchzogen. Diese Platten wurden aber oft undicht, da die Verpackungen sich leicht durch den Dampfdruck verschoben, was gleichzeitig noch den anderen Nachteil mit sich brachte, daß die inneren Verpackungen die Kanäle verstopften. Deshalb mußte man die Platten häufig aus den Pressen entfernen und frisch verpacken, was Zeit, Mühe und Geld kostete und jedesmal für längere Zeit die Presse außer Betrieb setzte.

1) Lach bewirkt das Zurückgehen der Presse durch beiderseitig an dem großen Druckzylinder angebrachte kleine Druckzylinder entsprechend der liegenden Kaltpresse von Morâne.

Fig. 98. Gebohrte Preßplatte für eine Warmpresse.

Zur Vermeidung dieser Übelstände hat Morâne jeune in Paris Platten aus einem Stücke eingeführt (Fig. 98), welche von oben nach unten an zwei Stellen und der Breite nach an fünf Stellen durchbohrt sind. Durch Verschließen der seitlichen, einer oberen und einer unteren Öffnung mit langen Schrauben, welche bis zur nächsten kreuzenden Bohrung reichen, wird ein Zickzackkanal hergestellt, durch welchen der Dampf unter gleichmäßiger Erwärmung der Platte strömt. Durch Entfernen der Schrauben und Durchstoßen der Bohrung mit Hilfe eines langen starken Drahtes lassen sich die Platten, wenn nötig, leicht und rasch reinigen. Bei Heizung der Presse mit warmem Wasser muß dieses in das Sammelbassin zurückgeleitet werden.

Fig. 99. Vorrichtung der „Simmeringer Maschinen- und Waggonbau-A.-G." zum Öffnen der Warmpresse.

Ausführung des Pressens.

Zwischen je zwei Preßplatten wird eines der auf S. 261, Fig. 91, Nr. 1 und 2 abgebildeten Etreindelles eingehängt. In diese Etreindelles stellt man je einen Kuchen der Kaltpresse und setzt den Füllkolben der Preßpumpe in Tätigkeit. Gleichzeitig wird die Heizzuführung geöffnet und die Presse so lange erwärmt, bis die Platten die gewünschte Temperatur erreicht haben. Hat der Druck ca. 20 at erreicht, so arbeitet man mit dem kleinen Druckkolben weiter, wobei ebenso, wie bei der Kaltpresse, ein Nachsetzen von neuen Kuchen erfolgen kann. Zu langsames Arbeiten ist schädlich, weil infolge der Wärmewirkung der geheizten Platten in diesem Falle die Masse zu sehr ausgeschmolzen wird, und die Presse zuviel Retourgang und zuwenig Stearin ergibt. Ein vor der Kaltpressung etwa 4 cm starker Fettsäurekuchen pflegt nach der Warmpressung auf eine Dicke von ca. 1—2 cm zusammengeschmolzen zu sein[1]).

1) Siehe auch Luksch, Seifens.-Ztg. 1912, 765.

Öffnen der Presse.

Beim Öffnen der Presse müssen bei den gewöhnlichen Konstruktionen die heißen Preßplatten von Hand auseinandergeschoben werden. Bei ungleichmäßiger Verschiebung kann es vorkommen, daß Platten in die Presse hineinfallen und daß die Dampfzuführungsröhrchen abreißen. Die Simmeringer Maschinen- und Waggonbau-A.-G. in Wien versah deshalb ihre Preßplatten mit seitlichen Ansätzen, welche in starre Kettenglieder eingreifen. Beim Zurückgehen des Preßtisches wird die aus diesen Kettengliedern bestehende, am Preßtisch befestigte Kette gespannt, und dabei werden die Platten auseinandergezogen. Durch die starren Kettenglieder wird ihnen dabei ein Halt gegeben und ein bestimmter Plattenabstand gewahrt (vgl. Fig. 99).

Der Retourgang.

Der Retourgang fließt, durch die gemeinsame Wirkung von Heizung und Druck ausgeschmolzen und ausgepreßt, über den Boden der Presse ab und wird durch eine geeignet angebrachte Öffnung in ein Sammelreservoir geleitet. Im Falle der Berührung desselben mit den Eisenteilen der Presse muß er vor seiner Weiterverarbeitung behufs Zersetzung evtl. gebildeter Eisenseifen gründlich mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen werden; die Schwefelsäure wird dann durch eine zweite Waschung mit Wasser wieder entfernt.

Doppelpressen.

Morâne jeune in Paris hat in Anlehnung an seine doppelten Kaltpressen auch doppelte Warmpressen konstruiert, die jedoch gegenüber den einfachen nur den größeren Fassungsraum voraus haben.

Ebenso hat Morâne versucht, die Kalt- und Warmpresse in einer Presse zu vereinigen. Diese Konstruktion ist jedoch vollkommen zu verwerfen, da die Masse in der Kaltpresse langsam und mit geringem Druck, in der Warmpresse rasch und stärker gepreßt werden muß, während die beiden Teilen einer kombinierten Presse naturgemäß gleichen Druck und gleiche Geschwindigkeit haben.

Montage liegender Pressen.

Bei der Montage einer liegenden Presse ist auf sehr starke Verankerung zu sehen; der Druck, welchen der stoßweise Eintritt des Druckwassers infolge der Wirkung der Injektionspumpe auf den Kolben, insbesondere bei Fehlen von Akkulumatoren (s. o.) ausüben kann, teilt sich der Presse mit, so daß sie sich bei zu schwacher Verankerung langsam, aber unaufhaltsam von ihrem ursprünglichen Standpunkte nach vorwärts bewegt. Dieses sog. „Wandern" kann dadurch verhindert werden, daß man die Presse sehr tief in den Fundamenten verankert und sie evtl. außerdem mit starken Ketten an der Rückwand befestigt.

3. Das Sortieren des gepreßten Stearins.

Das in der Warmpresse fertiggepreßte Stearin muß sogleich aus den Tüchern entfernt werden, von denen es sich nur in warmem Zustande leicht ablösen läßt. Man schlägt dazu das Tuch auf einem geeigneten Tische auf und löst die an demselben anhaftenden Tafeln ab.

Nicht der ganze Inhalt eines Tuches ist gleichmäßig verwendbar. An den Stellen, an welchen das Tuch am dicksten liegt, ist naturgemäß das Stearin am besten

ausgepreßt, dagegen ist es an solchen Stellen, an denen Risse im Tuch waren, aus welchem die Masse austreten konnte, sowie an den Rändern nicht genügend gepreßt und deshalb noch oleinhaltig und gelb. Diese gelben Stücke werden abgebrochen und aussortiert. Das tadellos weiße Stearin wird in Säcke gefüllt und zur späteren Verarbeitung aufbewahrt, wobei man zweckmäßig gleich die verschieden krystallisierten Sorten separat bezeichnet.

Die aussortierten „Abfälle“ werden entweder für geringere Qualitäten verwendet oder dem Retourgang der Warmpresse zugemischt oder für sich allein in dünne Kuchen gegossen und nochmals warm gepreßt. Das hieraus resultierende sog. „Doppelpreßstearin“ ist besonders hart, prachtvoll weiß und wird entweder zur Aufbesserung geringerer Stearinqualitäten verbraucht, oder für sich allein zu besonderen Luxussorten verarbeitet.

Das aus der Warmpresse gewonnene Stearin bildet bereits ohne weitere Verarbeitung (außer der Sortierung) eine Handelsware, welche den Vorzug reeller Qualität zu haben pflegt. Kein Stearinfabrikant wird nämlich durch Versetzung seiner ungepreßten Massen mit Paraffin sein Olein verschlechtern, da ein Teil der Kohlenwasserstoffe in dieses übergeht und es unverkäuflich macht. Jeder Zusatz von Kohlenwasserstoffen zu der ungepreßten Masse verschlechtert zudem die Preßfähigkeit derselben.

Umschmelzen.

Die direkt von den Pressen in den Handel kommende Ware, die nach dem wellenförmigen Abdruck des Preßtuches, den sie oft aufweist, auch „Wellenstearin“ genannt wird, kann eine Kleinigkeit billiger verkauft werden als ein erst in Kuchen von gleichmäßiger Form umgeschmolzenes Stearin, da dieses Umschmelzen Dampf und Arbeit kostet. Viele Stearinkonsumenten ziehen es aber vor, das Stearin in gleichmäßigen Tafeln zu beziehen. Um diese herzustellen, wird das Stearin kurze Zeit über verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung von Verunreinigungen aus den Säcken und Preßtüchern, sowie zur Beseitigung von kleinen Rostflecken gekocht, dann über Wasser geläutert. Nach dem Ablassen des Waschwassers gelangt die flüssige Masse in ein Rührwerk, in welchem sie so weit angekühlt wird, bis sie milchig trüb ist und einen geringen Zusatz von Methylviolett zur Schönung der Farbe erhält. Dann wird das Stearin in verzinnte oder emaillierte Wannen auf solchen Stellagen, wie auf S. 258 beschrieben, gegossen.

Dieses sog. „Kaltrühren“ hat den Zweck, das Stearin zu schönen. Beim heißen Vergießen in die Formen bilden sich die Krystalle nämlich langsam aus, und durch die Brechung des Lichtes an den Krystallflächen sieht dann das Stearin häufig grau aus. Beim Kaltrühren dagegen erhält man kleinere Krystalle, welche die Tafeln weißer erscheinen lassen. Noch schöner wird das Stearin, wenn die Tafeln nach dem Erstarren, aber noch bevor sie vollkommen erkaltet sind, in möglichst kaltes Wasser getaucht werden. Durch dieses Abschrecken wird im Innern des Kuchens die Ausbildung der Krystalle noch mehr behindert und die Farbe bedeutend gehoben.

Natürlich beruhen diese Schönungen nur auf einer optischen Täuschung. Eine wirkliche Verbesserung der Farbe kann dagegen durch Bleichung im direkten Sonnenlicht erfolgen, welche auch früher allgemein vorgenommen wurde. Bei der jetzigen Massenfabrikation der großen Betriebe ist dies jedoch nicht möglich, weil sehr große Räume hierfür gebraucht werden, und viel Handarbeit für das Auslegen, Wenden und Wiedereinsammeln der Kuchen erforderlich ist, was zu große Kosten verursachen würde.

Über die Ausbeute an Stearin und Olein bei den einzelnen Preßoperationen gibt eine bereits vor längerer Zeit von F. A. Sargs Sohn & Co. in Liesing bei Wien publizierte Betriebsübersicht[1]) ein anschauliches Bild. Diese Zahlen wurden bei Anwendung des reinen Saponifikationsverfahrens (Autoklavenspaltung mit Kalk bei 10 Atmosphären) gewonnen. Bei Acidifikation würden sich natürlich andere Zahlenwerte ergeben.

Der Ansatz hatte einen Schmelzpunkt von 46,5° und bestand aus:

83 Tl. Talg und 17 Tl. Neutralstearin (Preßlinge).

Er ergab:

95 Tl. Fettsäuren und 5 Tl. Rohglycerin von 30° Bé.

Die Fettsäuren ergaben auf der Kaltpresse:

65 Tl. feste Fettsäuren und 30 Tl. flüssige Fettsäuren.

Aus diesen flüssigen Fettsäuren der Kaltpresse wurden gewonnen:

8 Tl. feste Fettsäure (Oleinpreßlinge) und 22 Tl. Olein.

Die festen Fettsäuren der Kaltpresse ergaben bei der Warmpressung:

28 Tl. Stearin und 37 Tl. Retourgang.

Der Retourgang, mit den aus dem Kaltpressenablauf gewonnenen Oleinpreßlingen gemeinsam nochmals gepreßt, ergab:

20 Tl. Stearin und 25 Tl. Olein.

Die Gesamtausbeute an Stearin betrug also 28 + 20 = 48 Tl., an Olein 22 + 25 = 47 Tl.

V. Das Olein und seine Gewinnung[2]).

Das unfiltrierte Olein.

Die von den Kaltpressen ablaufenden, als Olein bezeichneten Fettsäuren bestehen aus einer Lösung von festen und flüssigen Fettsäuren mit Ölsäure als Hauptbestandteil.

de Schepper und Geitel haben Mischungen aus einem Olein vom Erstarrungspunkte 5,4° und einem Stearin vom Erstarrungspunkte 48° C hergestellt, und die Erstarrungspunkte der Mischungen in Tabelle 30, nächste Seite, zusammengestellt.

Die Benützung dieser Tabelle zur Ermittlung des Olein- bzw. Stearingehalts einer Fettsäure aus dem Erstarrungspunkt ist vielfach in der Literatur irrtümlicherweise empfohlen worden. Die Tabelle kann aber als allgemein verwendbar nicht betrachtet werden, sondern gilt nur speziell für Mischungen eines Oleins und eines Stearins, welche beide genau dieselbe chemische Zusammensetzung haben, wie die von de Schepper und Geitel verwendeten Materialien.

Wie unrichtig es ist, bei Verarbeitung verschiedener Rohmaterialien den Ölsäuregehalt des Oleins nur nach dem Erstarrungspunkte zu beurteilen, wollten Eisenstein und Rosauer durch nachstehende Tabelle 31 zeigen. Diese haben die Erstarrungspunkte und den Ölsäuregehalt in Olein bestimmt, welches in einer Rohmaterialien verschiedenster Provenienz verarbeitenden Stearinfabrik in eine große Kellerzisterne von den Kaltpressen abfloß, dort wochenlang lagerte und schließlich nach künstlicher Kühlung filtriert wurde. Es wurden täglich von jedem Fasse, das gefüllt wurde, Muster genommen, die Proben der einzelnen an einem Tage gefüllten Fässer gemischt, und von diesem Tagesdurchschnitte der Erstarrungspunkt und der Gehalt an Ölsäure (durch die Jodzahl) zu bestimmen versucht.

1) Wagners Jahresbericht 1876, 22, 1096. Vgl. ferner die tabellarische Darstellung eines Preßversuchs, bei welchem die erhaltenen Produkte durch Bestimmung der Jodzahl kontrolliert wurden, von G. Barczuch in Marazza-Mangold, Die Stearinindustrie, S. 86 bis 87. — 2) Vgl. auch O. Rosauer, Chem. Rev. 1911, 18, 28, 43; H. Stadlinger, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, 43, 129, 147, 248; C. Stiepel, ibid. 1923, 43, 246.

Tabelle 30. Erstarrungspunkte von Mischungen aus Olein und Stearin (Schepper und Geitel).

Erstarrungspunkt Grade Celsius	In 100 Tl. sind enthalten Teile Stearin vom Erstarrungspunkt 48° C	Erstarrungspunkt Grade Celsius	In 100 Tl. sind enthalten Teile Stearin vom Erstarrungspunkt 48° C
5,0	—	27,0	21,7
6,4	0,3	28,0	23,3
7,0	0,8	29,0	25,2
8,0	1,2	30,0	27,2
9,0	1,7	31,0	29,2
10,0	2,5	32,0	31,5
11,0	3,2	33,0	33,8
12,0	3,8	34,0	36,6
13,0	4,7	35,0	39,5
14,0	5,6	36,0	43,0
15,0	6,6	37,0	46,9
16,0	7,7	38,0	50,5
17,0	8,8	39,0	54,5
18,0	9,8	40,0	58,9
19,0	11,1	41,0	63,6
20,0	12,1	42,0	68,5
21,0	13,1	43,0	73,5
22,0	14,5	44,0	78,9
23,0	15,7	45,0	83,5
24,0	17,0	46,0	89,0
25,0	18,5	47,0	94,1
26,0	20,0	48,0	100,0

Tabelle 31. Erstarrungspunkte und Ölsäuregehalte von Oleinen (Eisenstein und Rosauer).

Erstarrungspunkt Grade Celsius	Ölsäure %	Erstarrungspunkt Grade Celsius	Ölsäure %	Erstarrungspunkt Grade Celsius	Ölsäure %
11,35	80,18	17,60	76,55	18,50	78,52
13,05	78,21	17,60	76,27	18,50	75,35
13,25	77,67	17,70	76,53	19,40	73,91
14,10	78,42	17,70	76,34	19,50	75,33
16,60	77,65	17,70	74,83	19,80	74,55
16,75	77,83	17,80	75,35	19,90	74,32
16,85	75,58	17,75	76,66	20,00	74,81
16,90	77,03	17,80	75,91	20,00	73,57
16,95	75,72	17,80	72,65	20,05	75,67
17,20	76,62	18,05	75,35	20,50	74,36
17,40	76,49	18,10	75,28		
17,50	76,16	18,10	77,54		

Oleinproben aus anderen Betrieben (bezeichnet mit Nr. 1 bis 4), welche wieder mit anderen Rohmaterialien arbeiteten, ergaben nach analogen Untersuchungen von Eisenstein und Rosauer wieder andere Resultate (Tabelle 32).

Tabelle 32.

Nr. 1	13,17	88,83	Nr. 3a	15,15	80,80	Nr. 4a	19,80	75,26
„ 2	13,35	81,77	„ 3b	15,80	90,46	„ 4b	20,65	74,17
aus 2 verschiedenen Betrieben			aus ein und demselben Betriebe			aus ein und demselben Betriebe.		

Aus diesen Analysen folgerten sie, daß ein verläßlicher Schluß auf den Gehalt an flüssigen und festen Fettsäuren aus den Erstarrungspunkten allein nicht gezogen werden könne[1]).

Abgesehen vom Mischungsverhältnisse der verschiedenen festen Fettsäuren im Olein, wird der Erstarrungspunkt auch von einem etwaigen Gehalte an Kohlenwasserstoffen bei Destillatolein oder von dem stets vorhandenen Gehalt an Neutralfett bei Saponifikatolein beeinflußt. Will ein Betrieb trotzdem Erstarrungspunktstabellen zur Betriebskontrolle benützen, so muß er sich solche selbst aus Untersuchungen seiner eigenen Produkte zusammenstellen. Doch auch dann werden diese Tabellen nicht zuverlässig sein, weil in einem halbwegs größeren Betriebe die Rohmaterialien mit der Konjunktur zu wechseln pflegen. Auch fallen die Ergebnisse der Spaltung nicht immer gleichmäßig aus, so daß solche Tabellen, auch wenn sie mit der größten Sorgfalt angelegt wurden, nur zur momentanen Orientierung Wert haben, keinesfalls aber ohne Zuhilfenahme anderer Kennzahlen zur dauernden Kontrolle des Betriebes dienen können.

Krystallisieren in Zisternen.

Die Arbeitsweise der Krystallisation in der Ruhe war die folgende: Die festen Fettsäuren werden aus dem Olein bei niedriger Temperatur und sehr langsam ausgeschieden; allerdings ist es dann leicht, die flüssige Ölsäure von den festen Fettsäuren zu trennen, weil diese durch ihre langsame Ausscheidung sich gut krystallinisch absetzen und deshalb leicht filtrierbar sind. Das Olein fließt von den Kaltpressen in große, in Kellergewölben untergebrachte Zisternen ab. Ist eine solche Zisterne gefüllt, so wird sie längere Zeit der Ruhe überlassen, damit das Olein abkühlen, die festen Fettsäuren auskrystallisieren und sich absetzen können. Die Zisternen müssen mit guten Ventilationsvorrichtungen versehen sein, damit sie im Sommer kühl gehalten werden können. Auch muß man jede Zisterne von der benachbarten vollkommen isolieren, damit das ruhende Olein durch das frische, von den Pressen abfließende nicht neuerdings erwärmt werde. Manchmal wird es auch nötig, die letzten Reste in einer Zisterne, die so dick sind, daß sie nicht filtriert werden können, aufzuschmelzen; auch dabei muß natürlich die benachbarte Zisterne vor Erwärmung geschützt sein.

In vielen Betrieben wärmt man das Olein erst an, bevor es in den Zisternen der Lagerung und Abkühlung überlassen wird, damit die festen Fettsäuren besser krystallisieren und sich dann leichter filtrieren lassen. Überdies enthalten die von der Kaltpresse abfließenden Säuren immer mehr oder weniger Wasser, das sich nach dem Erwärmen leicht absetzt, während es ohne vorgängige Erwärmung in dem Olein suspendiert bleibt und die Filtration erschwert. Das Olein muß bis mindestens 60° C angewärmt werden, bei tieferer Temperatur scheiden sich die Wassertröpfchen nicht ab.

Filtrieren.

Ist das Olein nach wochenlangem Lagern genügend abgekühlt und auskrystallisiert, so wird es durch Rahmenfilterpressen filtriert[2]). Diese sind den Kammerpressen deshalb vorzuziehen, weil die Kuchen beim Öffnen der Presse von selbst aus den Rahmen herausfallen bzw. sehr leicht herausgehoben werden können. In den Kammerpressen dagegen muß die Masse aus der Kammer herausgekratzt

1) Vgl. auch Eisenstein, Chem. Umschau 1920, 27, 3; R. Kremann, ibid. 1920, 27, 161. — 2) Vgl. Bd. I, S. 686ff.

werden, auch sind sie weniger geräumig und müssen daher öfter entleert werden. Man muß mit möglichst geringem Drucke filtrieren, da sich sonst die Tücher rasch versetzen und undurchlässig werden. Am vorteilhaftesten wäre es deshalb, aus einem hochstehenden Rersevoir die Fettsäuren durch eigenen Druck in die Filterpresse fließen zu lassen; da aber eine derartige Anlage in großen Betrieben infolge der Schwierigkeit, die Leitungen und das Reservoir gleichmäßig kühl zu erhalten, nicht durchführbar ist, so muß man sich mit Druckpumpen begnügen, welche, besonders zu Beginn der Filtration, einen möglichst geringen Druck ausüben. Man treibt vorteilhaft die Pumpen mit verstellbarem Hub od. dgl. (Fig. 100) an, um die Tourenzahl und dadurch den Druck ändern zu können, oder man schaltet in die Druckleitung einen Dreiweghahn ein und läßt anfangs nur einen Teil der von der Pumpe herangeschafften Menge Fettsäure in die Presse treten, während der Rest in das Reservoir zurückfließt. Erst wenn die Presse bereits einige Zeit arbeitet und die Filtertücher mit einer krystallinischen Schicht Fettsäure bedeckt sind, pumpt man nach und nach größere Mengen in die Presse. Zu hoch darf der Druck aber auch jetzt nicht gesteigert werden, da sonst die kleinkrystallinische Fettsäure durch die Tücher hindurch gedrückt wird und das Olein trüb abläuft. Die Presse ist voll, sobald der Ölablauf schwächer wird, wobei manchmal auch einzelne Kammern trübes Öl abgeben. Sobald der Ölabfluß nahezu ganz stockt, stellt man die Pumpe ab, entfernt nach dem Öffnen der Presse die Fettsäurekuchen aus den Rahmen, schabt dann mit flachen Holzspateln die Tücher möglichst rein ab, schließt die Presse wieder und kann von neuem mit der Filtration beginnen.

Reinigen der Filtertücher und der Presse.

Von Zeit zu Zeit müssen die Tücher und die Presse gereinigt werden. Die gebrauchten Tücher werden abgezogen und in warmer, verdünnter Sodalösung von Hand oder maschinell gewaschen, um die Fettsäuren vollkommen zu verseifen, hierauf wiederholt warm, schließlich kalt gespült und getrocknet. Die Trocknungsapparate bekannter Bauart sollen groß genug sein, um mehrere Preßtücher aufnehmen zu können. Erst wenn sie vollkommen trocken sind, können sie wieder zum Filtrieren verwendet werden, da nasse oder auch nur feuchte Tücher die Fettsäure schlecht durchlassen.

Künstliche Kühlung.

Das von der Kaltpresse durchschnittlich mit einer Temperatur von ca. 20° abfließende Olein, das bei regelmäßiger Pressung ziemlich klar ist, bildet eine beider Temperatur des Preßsaales gesättigte Lösung der festen Fettsäuren in den flüssigen. Nach der ersten Filtration bildet das Olein wieder eine bei der Temperatur der Zisterne gesättigte Lösung fester Fettsäuren in den flüssigen Anteilen, enthält also noch immer nicht unerhebliche Mengen fester Fettsäuren, deren Gewinnung rentabel ist, sogar wenn hierzu ein größerer Kostenaufwand für künstliche Kühlung[1]) nötig ist.

Das technisch einfachste Verfahren der künstlichen Kühlung ist folgendes: Das von der Filterpresse abfließende Olein wird in von Blei- oder Kupferröhren durchzogene oder mit Doppelmänteln versehene Behälter gepumpt. Auch können die Reservoire mittels Soleleitungen nur luftgekühlt sein. In den Rohren zirkuliert gekühltes Salzwasser oder eine andere Lösung. Hierbei wird das Olein

1) Untere Grenze der Abkühlung ist etwa 7°. Vgl. S. 260.

langsam abgekühlt, und die festen Fettsäuren krystallisieren in gut filtrierfähigem Zustande aus. Die Kühlrohre müssen entweder von Zeit zu Zeit mit breiten Holzspateln oder andauernd mit maschinellen Hilfsmitteln abgeschabt werden, da sich die festen Fettsäuren an den kalten Rohren festsetzen und durch Verschlechterung der Wärmeleitung die Kühlwirkung der Rohre auf die übrige Masse beeinträchtigen. Das Verfahren der Abkühlung bei ruhender Flüssigkeit dauert allerdings sehr lange, und die Anlage ist kostspielig, aber es ergibt sehr gute Ausbeuten an gut filtrierbaren festen Fettsäuren.

Fig. 100. Oleinfilterpumpe mit verstellbarem Hub.

Bei allen Kühlverfahren sollte grundsätzlich für das Olein als wertvolles Endprodukt klare Übersichtlichkeit der Kühl- und Filterräume und aller Behälter und Apparate beobachtet werden. Der von Singer für die Erdölindustrie betonte Grundsatz, den Saugweg der gekühlten Flüssigkeit zur Pumpe im Vergleich zur Druckleitung nach den Filterpressen möglichst kurz zu wählen und die Filterpressen zwecks bequemer Handhabung der Pressenrückstände hoch genug zu stellen, um die Filterkuchen durch Förderschnecken u. a. leicht entfernen zu können, gilt auch für die Oleinindustrie. Die zuerst von Neumann-Porges, D.R.P. 180637, für die Paraffinerzeugung gebauten liegenden Krystallisatoren, in die senkrechte Solelinsen mit dazwischen senkrecht rotierenden Kratzern eingebaut sind, haben in die Oleinindustrie anscheinend keinen Eingang gefunden.

Um die Kühlung zu beschleunigen, sind verschiedene Apparate konstruiert worden, welchen größtenteils die Eigenschaft anhaftet, daß die Abkühlung rasch erfolgt, und deshalb infolge schlechter Krystallisation der Ausscheidungen die Filtration u. U. erschwert werden kann.

Kind[1]) hat einen Apparat konstruiert (Fig. 101), welcher aus drei konzentrisch gelagerten Hohlzylindern besteht, die zwei ringförmige Hohlräume bilden. Durch den einen dieser Hohlräume wird das Olein, durch den anderen in entgegengesetzter Richtung Kühlwasser mittels Pumpen gedrückt.

---

1) D.R.P. 30898. Genaue Beschreibung siehe Muspratt, Encyklop. Handbuch der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, S. 116. Braunschweig 1896 und Fischers Jahresbericht 1885, 31, 1099.

Leon Droux verwendet doppelmantelige Gefäße, die er zu einer Batterie vereinigt, deren Doppelmäntel einerseits, deren Innenräume andererseits miteinander verbunden sind. Durch die Doppelmäntel strömt Kühlflüssigkeit, während in Gegenströmung zu dieser durch die Innenräume das zu kühlende Olein gepumpt

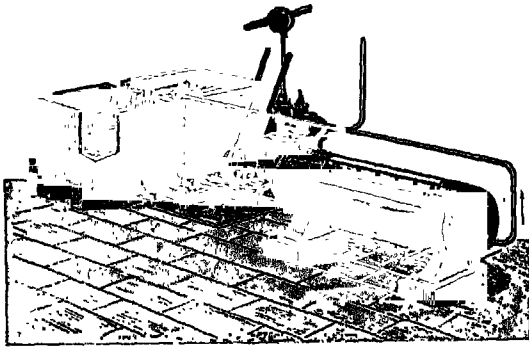



Fig. 101. Oleinkühlapparat von Kind.

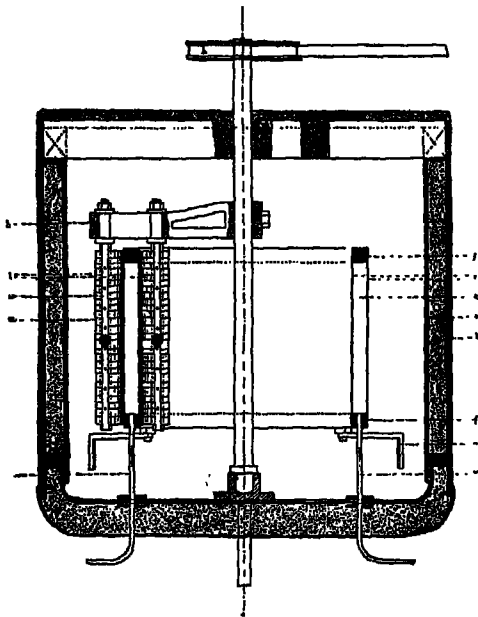



Fig. 102. Oleinkühlapparat von Zuccari.

wird. An einem gemeinsamen Antriebe hängen Rührapparate, die mit Abschabern versehen sind. Infolge der Gegenströmung erfolgt die Abkühlung nur allmählich und so sind die Ergebnisse mit diesem Apparate ziemlich befriedigend.

Das Kühlrad von Petit bestand aus einer vom Kühlwasser durchströmten rotierenden Doppeltrommel, auf deren Oberfläche das Olein in dünner Schicht geleitet wurde und rasch erstarrte. Es wurde von einem stapelförmigen Ab-

nehmer vom Trommelmantel abgeschabt. Der Kühlwasserverbrauch war hoch, die Krystallisation der Fettsäuren wegen der raschen Erstarrung schlecht, weshalb der Apparat heute kaum noch benutzt werden dürfte.

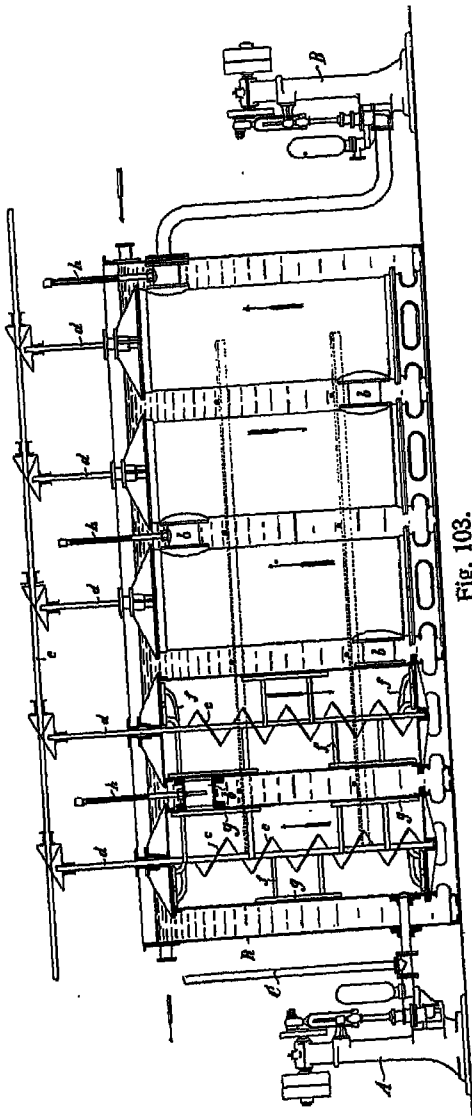



Fig. 103.

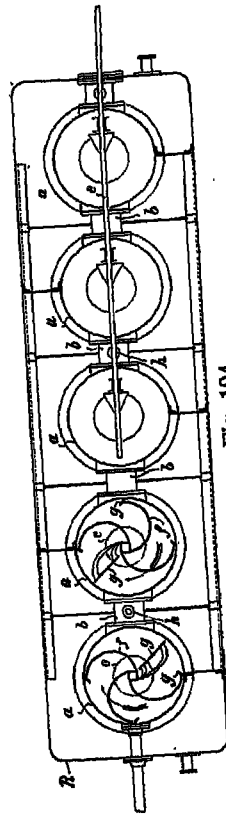



Fig. 104. Oleinkühlungsapparat von Lach.

Zuccaris Apparat (Fig. 102) besteht aus einem gut isolierten Gefäße, in das ein Doppelzylinder gestellt ist; in diesem zirkuliert eine Kühlflüssigkeit. Durch den aufrechtstehenden Zylinder geht eine Welle, welche Schaber zum Entfernen der an die Wände des Kühlzylinders sich anlegenden festen Fettsäuren trägt und durch eine Transmission betrieben wird. Nach genügender Kühlung fließt das Olein durch eine Öffnung im Boden zu den Filterpressen.

Nach dem Prinzip des Drouxschen Kühlers ist der patentierte Apparat von B. Lach (Fig. 103/104) konstruiert. In einem gemeinsamen Behälter, durch welchen eine von einer Eismaschine kommende Kühlflüssigkeit strömt, sind mehrere senkrechte, abwechselnd oben und unten durch Stutzen miteinander verbundene Kühlgefäße aufgestellt, durch welche das Olein im Gegenstrom zur Kühlflüssigkeit durchgepumpt wird. Jedes der Gefäße enthält einen Schraubenrührer und eine Abschabevorrichtung, welche durch einen gemeinsamen Antrieb in Tätigkeit gesetzt werden. Je nach der Geschwindigkeit, mit welcher das Olein durch den Apparat gedrückt wird, wird eine größere oder geringere Abkühlung erzielt. Die Krystallisation der festen Fettsäuren und deren Filtrierfähigkeit ist sehr befriedigend. Das Olein wird vor dem Eintritt in diesen Apparat auf ca. 60° C erwärmt und einige Zeit zur Abscheidung von Wasser und anderen Verunreinigungen der Ruhe überlassen, wodurch die Krystallisation der festen Fettsäuren verbessert wird. Mit diesem Apparate soll man Olein von der Kaltpresse weg ohne vorherige Lagerung in Zisternen und Filtration verarbeiten können und sehr gute Ergebnisse erhalten, da die Abkühlung langsam erfolgt.

VI. Fabrikanlagen.

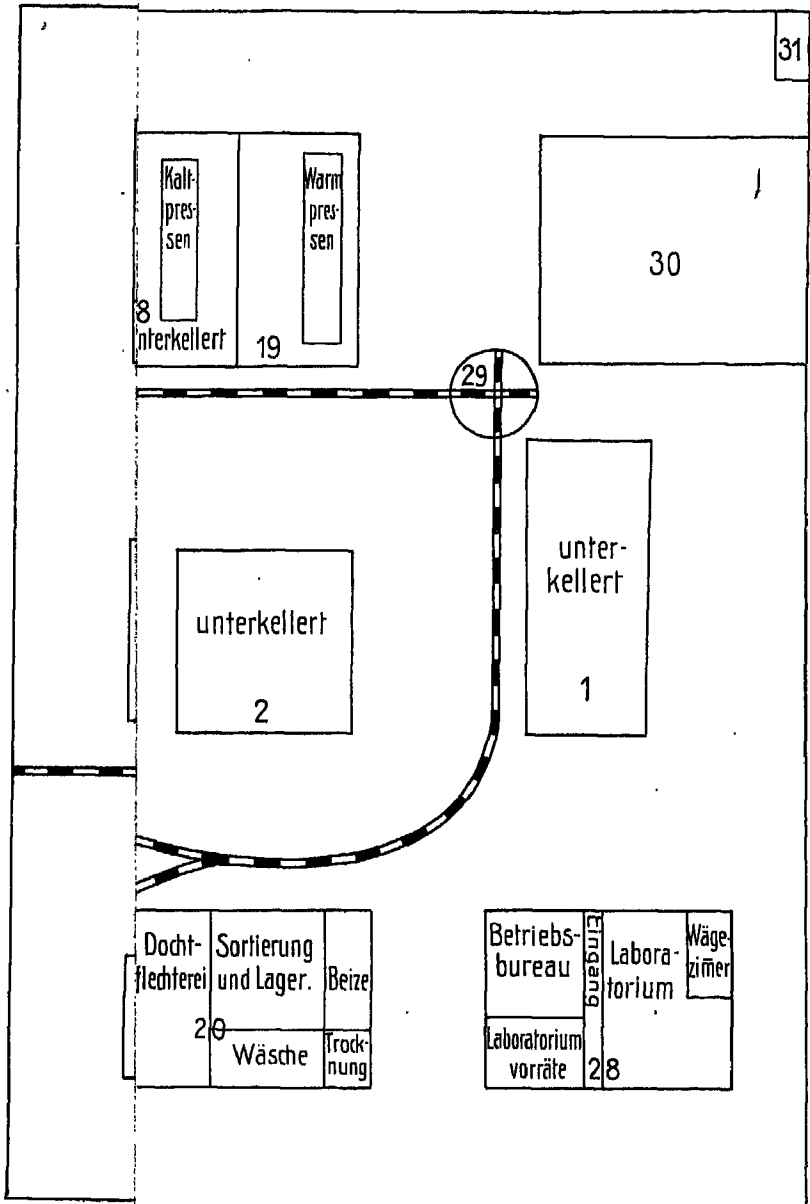
Die Oleinfabrikation ist bislang allgemein mit der Stearin- und Kerzenfabrikation vereinigt und ferner vielfach mit der Seifenerzeugung — der sie wertvolle Grundstoffe für Schmier-, Toilette- und Textilseifen zuführen kann — verbunden und steht auch zur Margarinefabrikation in gewisser Beziehung.

Eine solche Vereinigung verschiedener Betriebe, wie überhaupt eine gewisse Größe der technischen Anlagen, setzt naturgemäß die Handlungsunkosten wie auch die Kosten der gesamten Fabrikaufsicht, der technischen Kontrolle, der Kraft- und Wärmewirtschaft des Unternehmens herab und verbilligt den Einstandspreis der Roh- und Hilfsmaterialien und den Transport der Halb- und Ganzfabrikate.

Die Glycerinerzeugung wird stets ein wichtiges Glied der Fabrikation aus Naturfetten sein müssen.

Die Bauweise der Werke ist das Pavillon- oder das Etagensystem oder eine Vereinigung beider. Das erste bietet den Vorteil billigerer Errichtung und schließt die vollständige Vernichtung durch Feuer nahezu aus, hat hingegen die Nachteile, daß große Bauflächen, ausgedehnte Leitungssysteme, Verbindungsstraßen und Schienenstränge erforderlich sind. Das zweite bietet die Vorteile des geringeren Bodenbedarfs, der gedrängten Bauweise, also kurze Leitungssysteme, Ausnutzung natürlichen Gefälles, Erleichterung der Bedienung, hat aber die Nachteile größerer Feuergefährlichkeit, höherer Gebäudekosten und schlechterer Übersichtlichkeit. Folgt man der allgemeinen technischen Entwicklung der chemischen Industrie, so wird das kombinierte Pavillonsystem in Form gegeneinander versetzter ein- und mehrstöckiger Gebäude mit genügend freiem Raum für spätere Erweiterungsbauten jeder Abteilung vorzuziehen sein.

Das nivellierte Gelände soll unmittelbar Wasser- und Bahnanschluß unter Vermeidung jeder Umladung haben. Die Verbindungsstraßen sollen mit kleinem, glattem Pflaster versehen sein und den Lastwagen- und Kleinwagen-Schienenverkehr im ganzen Werke ermöglichen. Bahn- und Wasserverkehr sollen so gestaltet sein, daß die Einlagerung von Rohstoffen, Chemikalien und Brennstoff sowohl auf dem Bahn- wie auf dem Wasserwege zu den gleichen Lagerplätzen unter ge-

Tafel V zu Seite 280.

Entwdas doppelte zu vergrößern). Maßstab 1:625.

1. Magazin erung und Reinigung des Rohmateriales. 7. Professionistenwerkstatt. 8. Bleie Abwässer. 14. Ausblasestation für die Autoklaven, Zersetzung, Acidifikationn. 20. Dochtflechterei, Beize, Dochttrocknung und Dochtlager. 21. Kerzenpition und -destillation. 26. Klempner usw. 27. Eisenbahnwaage. gen. 31. Portierhaus.

ıler Rohfette, *b*=Autoklaven, *c*=Schmelzkessel, *d*=Fettsäure-Waschapparat, *e*=
ıapparat, *g*=Trockengefäße, *h*=Handpumpe, *i*=Destillierblasen, *k*=Kühler, *l*
ringefäße, *n*=Glycerin-Vakkuumapparat, *o*=Bleichgefäß, *p*=vertikale Naßluftp
, *r*=horizontale Naßluftpumpe, *s*=Luftkompressor, *t*=Luftwindkessel, *u*=D
Warmpressen, *w*=Kaltpressen, *x*=horizontales Pumpwerk, *y*=vertikales Pum
a Generator, *b* = Kondensator, c_1 = Oleinkufen, d_1 = Oleinvorl

ringstmöglicher Handarbeit erfolgen kann. Wichtig sind genügende Weichenanlagen. Die mechanische Bekohlung der Kesselanlage kann nur für größere Betriebe gefordert werden. Da die Olein- und Stearinfabrikation zu erheblichem Teile auf faßweisen Bezug und Versand angewiesen ist, sind möglichst kurze Wege des Rohstoffes von der Ankunftstelle bis zur Entleerungsstelle, des Fabrikates von der Abfüllstelle bis zur Verladerampe zur Vermeidung unnötiger Transportkosten notwendig.

In der anzugliedernden Wohnkolonie werden auch einige Handwerker untergebracht. Die Frischwasser- und Abwasseranlagen für die Fabrik und für Wohn- und Wohlfahrtszwecke werden getrennt gehalten.

Für kontinuierlich arbeitende Betriebe ist bei elektrischem Antrieb auf die Spitzenbeanspruchung in den Abend- und Nachtstunden und im übrigen allgemein auf die schwankende Beanspruchung des für die Fettspaltung und Behandlung benötigten Dampfes in der Wahl der Kesselanlage Rücksicht zu nehmen. Auf die besondere Bedeutung der Waschwasserqualität für die Stearinerzeugung ist im Kapitel der Kerzenfabrikation näher eingegangen.

Die Dampf- und Kraftanlage soll möglichst zentral und isoliert errichtet sein und die Hauptdampfstränge sollen so absperrbar sein, daß Betriebsstörungen nicht auf mehrere Abteilungen übergreifen können. Den gleichen Zweck verfolgt die ringförmig säure- und frostsicher verlegte Wasserringleitung, an der auch die Feuerhydranten zu verteilen sind. Der Wasserdruck muß die Erreichung der obersten Gebäudeteile auch bei starker Betriebsbelastung gestatten, wofür ein Hochbehälter in bekannter Weise vorzuziehen ist. In modernen Anlagen wird die nur oberirdische Unterkellerung aller Gebäude durchgeführt werden, stets aber wird der übersichtlichen, gut beleuchteten, leicht übersichtlichen Anordnung aller Gebäudeteile Beobachtung zuzuwenden sein. Insbesonders die wertvollen Halb- und Fertigfabrikate sollen nur an leicht zugänglichen Stellen aufbewahrt werden. Für höher gelegene Arbeitsräume sind doppelte Treppenanlagen und äußere Feuerleitern hinter unverschlossenen Türen vorzusehen.

In neueren Anlagen wird die Verwendung von Holz als Bau- und Apparatematerial im allgemeinen ausgeschlossen werden, soweit nicht für wenige besondere Fälle hölzerne Gefäße bestimmte technische Vorteile bieten. Schwere Eisenbetondecken sollen, soweit nicht unvermeidlich, nicht gebaut werden. Besondere Aufmerksamkeit erheischt die Wahl geeigneter, gegen Fettsäure genügend widerstandsfähiger Fußböden. Bei der Errichtung der Gebäude sind die bequeme Transportmöglichkeit für alle Maschinen und Apparate, die genügende Sommerbelüftung bei Schutz gegen unnötige Wärmeverluste im Winter als in der Olein- und Stearinindustrie besonders wichtige Umstände vorzusehen.

Zu den grundsätzlichen technischen Voraussetzungen gehören auch in der ökonomischen Wärmewirtschaft, Waschgefäße von geeigneter Form und zweckmäßige Preß- und Filterstationen. So hat schon Lach eindringlich auf die zweckmäßigsten Raffinations- und Waschgefäße und auf die Ausnützung der Destillationsabwärme sowie auf zweckmäßige Oleinfilteranlagen aufmerksam gemacht.

Magazin und Laboratorium sollen zentral gelegen und geräumig sein, und das letztere scharfe Kontrolle aller Rohstoffe, Halb- und Ganzfabrikate, sowie die Durcharbeitung der Arbeitsprozesse als unerläßliche Vorbedingung durchführen können.

Für eine richtige Erkennung aller wirklichen Fabrikationskosten ist die genau spezifizierte Erfassung der gesamten Fettbewegung, des Dampfverbrauchs und der Löhne nötig, wie sich überhaupt registrierende Meßinstrumente rasch bezahlt machen.

Beigefügt sind Anlagenentwürfe von Lach (Tafel V), eine Pavillonanlage (Tafel VI) und ein Entwurf von Wegelin & Hübner (Tafel VII).

VII. Die Zusammensetzung des Handels-Oleins.

Das Olein ist ein Erzeugnis von äußerst mannigfacher praktischer Verwendbarkeit geworden. Zum größten Teile dient es in der Textilindustrie zum Einfetten der Faser und als leicht lösliches Reinigungsmittel in seiner ursprünglichen Form oder in der Form von Schmälzölen, Spinn- und Spickölen, Textilseifen für Wollwäschere, Walkerei usw. In der Seifenindustrie findet es zur Herstellung flüssiger und Spezialseifen, in der Putzmittelindustrie zu den Metallputzmitteln, ferner für die Lederverarbeitung, für Lösungsmittelseifen, für wasserlösliche Öle, wie Bohröle, für die Schmierölverarbeitung und viele andere Zwecke der chemisch-technischen Industrie Verwendung und Verarbeitung.

Die rasch steigende Verwendbarkeit des Oleins, d. i. der technischen Ölsäure, brachte es mit sich, daß dieses chemisch und analytisch lange Zeit nur unvollkommen und handelsmäßig definierte Produkt in überaus großem Umfang mit minderwertigen Zusätzen verfälscht wurde, und daß man versuchte, die nicht sehr breite Rohstoffbasis der überlieferten Ausgangsfette der Stearinkerzenindustrie wahllos zu verbreitern, rein wirtschaftlichen Erwägungen folgend. So erschienen angebliche Oleine, deren Hauptbestandteil nicht mehr die Ölsäure war, und die aus Pflanzenfetten stark angesättigten Charakters, aus Tranen, die den Nachteil lang anhaftenden Geruchs- und halbtrocknender Bestandteile aufwiesen, kurzum aus andersgearteten als öl- und stearinsäurehaltigen Fetten gewonnen waren. Solche verklebende, verharzende, schlecht auswaschbare, als Seifen schlecht schäumende, zur Autoxydation, d. h. Selbstentzündung neigende flüssige Fettsäuren schädigten und verwirrten die Verbraucher und verstärkten das Bedürfnis nach einer klaren Begriffsbestimmung: Was ist Olein?

Dem Streite des Tages entrückt, beantwortet sich diese Frage chemisch und der Nomenklatur folgend dahin, daß Olein, d. i. acidum oleinicum, technische Ölsäure ist, die von Beimengungen, z. B. Stearinsäure, Sterinen, Kohlenwasserstoffen begleitet zu sein pflegt. Das Olein ist also technische Ölsäure bestimmten prozentuellen Mindestreinheitsgrades, wobei alle anderen Fettsäuren, Glyceride usw., gleichviel ob sie praktisch brauchbar oder schädlich sein mögen, Beimengungen sind.

Die Bestrebungen müssen daher dahin gehen, den Hauptbestandteil, die Ölsäure, eindeutig analytisch zu erfassen und daneben den Gehalt an unverseifbaren Beimengungen, an niederen Fettsäuren, bzw. etwa beigemengter Myristinsäure, an höheren Fettsäuren, Polymerisationsprodukten usw. festzustellen. Ob diese Feststellungen für die Anforderungen des raschen Verbrauches heute möglich sind oder nicht, ist für die richtige Definition des Produktes „Olein" belanglos. Nicht belanglos aber ist, das Ziel zu kennzeichnen, das zu erreichen für den Verbraucher Sicherheit, für den Erzeuger Qualitätssteigerung im Gefolge haben muß.

Die Kennzahlen, die die technische Fettchemie heute für Olein benutzt, sind unzureichend. Die Säure- und Verseifungszahl kann gegenüber Mischungen aus niedrigeren und polymerisierten Fettsäuren als Erkennungsmittel versagen, die

Jodzahl, die an sich wertvoll gerade in der Stearinindustrie arge Verwirrung gestiftet hat, entwirrt Gemische bspw. von Tranfettsäuren, Stearinsäure, Ölsäure und gesättigten flüssigen Fettsäuren nicht, die Bestimmung der in ihrem Chemismus wenig bearbeiteten Oleinautoxydation auf dem physikalischen Wege des Mackey-Apparates, wenig sicher und von allen Zufällen eines katalytischen Vorganges abhängig, stellt keinen eindeutigen Wert vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus dar.

Bei dieser unzulänglich scheinenden Sachlage teilten sich die Meinungen derer, die nach einer praktisch brauchbaren Wertbestimmung suchten.

Stadlinger[1]) wollte, aus der Unmöglichkeit einer vollen klaren Wertbestimmung heraus, die einwandfreie Zusammensetzung des Oleins als einer technischen Ölsäure dadurch sicherstellen, daß nur die sog. Stearinkerzenoleine aus den üblichen Rohmaterialien, wie Knochenfett, Talg, als Oleine bezeichnet werden sollten, da nur diese Rohstoffe in der Hauptsache Ölsäureglycerid als flüssigen Anteil enthielten. Stiepel[2]) und Dittmer[3]) vertraten hingegen die Ansicht, daß die gebräuchlichen Zahlen, denen Letztgenannter eine Verharzungsprobe als Kennzahl zufügte, praktisch genügten, um die Eigenschaften der Oleine zu erfassen, daß die Herkunft der Oleine, ob bspw. aus Tran oder Talg, belanglos sei und daß alle den üblichen Oleinkennzahlen genügenden Fettsäuren als Oleine zu bezeichnen seien.

Kehren befürwortet eine gemeinsame Normung durch Erzeuger und Verbraucher. Dittmer widersprach dem, weil es verschiedene Oleinsorten, die sich für die verschiedenen Verwendungszwecke eigneten, gäbe und weil sich der Verbraucher durch Garantieleistung von Händlern und Herstellern sichern könne, und weil die Form der Garantie leichter als die Normung zu finden sei.

Zu den allgemeinen Eigenschaften der Textiloleine berichteten Kehren und Vater in umfassenden Untersuchungen[4]); ihnen zufolge fordert der Spinner vom Olein tiefen Erstarrungspunkt, d. h. niedrigen Gehalt an festen Fettsäuren, Leichtflüssigkeit bei etwa 20° C, normalen Geruch (eine praktisch sehr wichtige Eigenschaft), helle Farbe, leichte Emulgierbarkeit mit Alkalien, geringen Gehalt an Unverseifbarem und Neutralfett, Abwesenheit von Schmutz, keine Neigung zum Verharzen und Verkleben, keine Feuergefährlichkeit bei feiner Verteilung auf der Faser, leichte Auswaschbarkeit aus der Faser mit Sodalösung, dementsprechend hohe Verseifbarkeit, Abwesenheit von unverändertem Tran, trocknenden Ölen usw.

Ähnlich strenge Anforderungen stellen nach Stadlinger die Kunstwollreißereien.

Oleine für solche Textilseifen oder Seifenemulsionen, die Gemische von Olein, Salmiakgeist und Soda darstellen, müssen frei von größerem Neutralfettgehalt und Gehalt an Kohlenwasserstoffen sein. Ganz unzulässig ist die Beimengung von Harz und Tran. —

Kehren und Vater haben eine große Reihe von deutschen und ausländischen Oleinen untersucht mit dem wichtigen Ergebnis, daß die deutschen Oleine heute den besten ausländischen Oleinen durchaus gleichwertig sind.

Dies wird durch umstehende tabellarische Übersicht illustriert.

---

1) Stadlinger, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, S. 129, 177, 248; Chem. Centralbl. 1923, IV, 297, 470, 889; Ztschr. f. d. ges. Textilind. 26, 79, 89. — 2) Stiepel, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1923, 246; Chem. Centralbl. 1923, IV, 470. — 3) Seifens.-Ztg. 1925, 258; 1927, 319. — Vgl. auch Schlenker, Seifens.-Ztg. 1928, 37. — 4) Kehrer und Vater, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, S. 306ff.

Tabelle 33. Statistik über 11 Oleine von Kehren und Vater[1]).

Bezeichnung	Unverseifbares u. Verseifbares = ätherlösliches Gesamtfett %	Vers.-Z.	Säure-Z.	Neutral- (Laktone) %	Jod-Z.	Aschengehalt %
Destillatolein, blond, A. Motard & Co. A.-G., Spandau	3,95 + 95,90 = 99,85	196,5	195	0,77	76,5	0,073
Destillatolein Hammonia-Stearinfabrik	3,65 + 96,15 = 99,80	195,5	191,3	2,19	82,5	0,028
Destillatolein Overbeck & Sohn, Neuß	4,35 + 94,40 = 98,75	198	190	4,21	81	0,054
Destillatolein Rehmsdorf A.-G.	5,44 + 94,40 = 99,84	197	195,5	0,76	80,5	0,084
Pfau-Olein J. G. Siegert & Sohn, Neuwied	4,75 + 94,14 = 98,89	196,7	191,5	2,71	81,5	0,061
Destillatolein Vollmar-Offenbach	4,53 + 95,12 = 99,65	201,5	196	2,80	79	0,019
Waltranolein nach Dr. Stiepel, Berlin	4,42 + 95,27 = 99,65	205	196	4,59	70	0,04
Destillatolein R. Centner fils, Verviers	6,65 + 92,94 = 99,59	192	185	3,78	78	0,05
Destillatolein Gouda	4,53 + 93,82 = 98,35	191	186,5	2,41	80	0,015
Destillatolein Hufeisen de Roubaix, Oedenkoven & Cie., Antwerpen	5,09 + 94,89 = 99,98	191	184,5	3,52	83	0,047
Destillatolein Schiedam	6,09 + 93,70 = 99,79	194	185	4,86	81,5	0,006

Kehren geht ferner auf die textiltechnisch wichtige Frage der Feuergefährlichkeit ein, die mit dem im analytischen Teil besprochenen Mackey-Apparat geprüft wurde und in die obige Tabelle nicht einbezogen wurde, weil bei den bekannten Markenoleinen eine gute Beständigkeit gegen Selbsterhitzung von Kehren festgestellt wurde. Er fand, daß als Oleine bezeichnete Mischungen, die pflanzliche oder Tranfettsäuren enthielten und auf eine bestimmte Jodzahl eingestellt waren, sich bei der Mackeyprüfung als feuergefährlich erwiesen, ferner daß sich die Feuergefährlichkeit, allerdings auf Kosten der praktischen Verseifbarkeit und Auswaschbarkeit der rein wässerigen Phase durch Mineralöle herabsetzen läßt. In der obigen Tabelle sind die Unterschiede im Neutralfett- bzw. Lactongehalt und im Molekulargewicht, d. i. der Verseifungszahl, bemerkenswert. Kehren berücksichtigte nicht den durch die Jodzahl allein nicht erfaßbaren Gehalt an gesättigten Fettsäuren, obwohl deren Rolle praktisch bedeutsam ist, und nicht den Gehalt an katalytisch beschleunigenden Eisenseifen, deren Wirkung bekannt ist[2]).

1) Kehren und Vater, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, S. 306. — Vgl. Melliands Textilber. 7, 349, 441, 525, 619, 699, 783, 857, 956. — 2) Gill, Über die Einwirkung von Katalysatoren auf nicht trocknende Öle, Ind. u. Eng. Chem., 16, Nr. 1.

Gegen Kehren und Vater wendet Herbig[1]) mit Recht ein, daß die Versuchsbedingungen des Mackey-Apparates nicht den technischen Vorgängen bei und nach dem Schmälzen der Textilien entsprächen. Denn während im Mackey-Apparat 200% Olein auf der Faser $1^1/_2$ Stunden einer nur wenige Zentimeter entfernten, auf 100° C erhitzten Wärmequelle ausgesetzt würden, entfielen beispielsweise in einer Kammgarnspinnerei auf 100 kg Wolle bzw. Kammzug 2 kg einer Schmelze, die nur 260 g technisches Erdnußöl, 5 g Salmiakgeist, 785 g Wasser und 80 g Emulgierungsmittel enthalten, d. h. 0,26% Öl vom Fasergewicht, und beispielsweise in einer Streichgarnspinnerei auf 100 kg Faser 30 kg Schmelze mit $^1/_3$ Neutralfett + Olein und $^2/_3$ Wasser mit etwas Seife, so daß 10% Öl und Fettsäure auf die Faser gelangen. Die Selbsterhitzung sei nur innerhalb gewisser Grenzen der Ölmengen, die sich auf der Faser befinden, möglich. Nach Versuchen von Kissling[2]) tritt Selbstentzündung bei mit trocknenden Ölen getränkter Faser nur dann ein, wenn Wärme von außen zugeführt wird. Schon Mackey fand, daß Neutralfette sich nicht in seinem Apparat erhitzten, saure Öle dagegen stark. Herbig führt diese beachtliche Verschiedenheit auf die Metallseifenbildung des Oleins mit dem Drahtnetz des Apparates zurück[3]).

Herbig hebt unter Heranziehung der Originalvorschrift Mackeys vor, daß verschiedene Ergebnisse mit verschiedenen Mackey-Apparaten bisher nicht ausgeschlossen sind, und beschreibt eine abgekürzte Anordnung der Mackeybestimmung durch Änderung der Thermometerstellung in einem Lufttrockenschrank.

Als für Bewertung von Spinnoleinen notwendige Prüfungen bezeichnet Herbig: 1. Wasser, Asche; 2. Erstarrungspunkt; 3. Säure- und Verseifungszahl; 4. Gesamtfett; 5. Neutralfett; 6. Unverseifbares; 7. Jodzahl; 8. Rhodanzahl.

Hierzu ist zu bemerken: zu 1. die Bestimmung von Wasser kann zuverlässiger durch 4. ersetzt werden, zu 2. besser wird der Trübungspunkt des wasserfreien Oleins, d. h. der Beginn der festen Ausscheidungen unter Rühren bestimmt, zu 5. Neutralfett einschließlich Lactonen, Estoliden u. dgl. wird aus der Esterzahl errechnet, soweit nicht die Bestimmung unter Heranziehung der Glycerinbestimmung erforderlich ist, zu 7. und 8. Herbig erinnert, daß nach H. P. Kaufmann[4]) aus der Diskrepanz von 7. und 8. der Gehalt an doppelt ungesättigten Fettsäuren eruiert, d. h. vielleicht die Eignung der Fettsäure ermittelt werden kann. Zu den Ausführungen von Herbig ist allerdings zu bemerken, daß sich ein zwingender Parallelismus zwischen Rhodanzahl und Mackey technischer Oleine auch dann nicht feststellen läßt[5]), wenn die Anwesenheit der bekannten Katalysatoren und Antikatalysatoren bestimmt ausgeschlossen ist. Vielmehr ergeben sich für Oleine

1) Zur Prüfung der Textiloleine auf Feuergefährlichkeit. W. Herbig, Melliands Textilberichte 1927, 8, 796; Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, S. 705; s. hingegen Kehren, Seifens.-Ztg. 1928, 77. — 2) Kissling, Ztschr. f. angew. Chemie 1895, 44, 1897, 435. — 3) Davidsohn (Chem.-Ztg. 1927, 51, 921) bestätigt, daß Eisen- und Nickelseifen die Reaktion katalytisch begünstigen. Kupfer, Blei, Aluminium seien dagegen ohne Einfluß. v. Nabell (Chem. Umschau 1927, 34, 273) hingegen fand starke Reaktionsbeschleunigung durch Kupfer, geringere durch andere Metallseifen, weshalb er im Mackey-Apparat das Drahtnetz durch Steifleinen ersetzt. — 4) H. P. Kaufmann, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1926, Nr. 16, 17, 18; s. auch analyt. Teil. — Ferner derselbe, Ztschr. f. angew. Chemie 1928, 19, „Über die Prüfung von Oleinen auf rhodanometrischem Wege", mit einer sehr instruktiven Übersicht. — 5) Auch Bag, Seifens.-Ztg. 1927, 647, fand keinen zwingenden vollständigen Parallelismus zwischen Jodzahl und Mackeyzahlen von Baumwollsaatölfettsäuren und vermutet eine Umlagerung der Linolsäure zu einem O-beständigen Isomeren durch Sulfurierung oder Destillation. Bag verbesserte die Mackey-Unbeständigkeit von Baumwollsaatölfettsäuren durch Erhitzen auf etwa 280° C in inerter Atmosphäre (vgl. hierzu unten die Beobachtungen von Dittmer, Seifens.-Ztg. 1927, S. 319).

mit gleichen Gehalten an Ölsäure und an mehrfach ungesättigten und gesättigten Fettsäuren des öfteren völlig verschiedene Mackeyzahlen[1]).

Die wertvollen Arbeiten von Kaufmann, von Kehren und von Herbig lassen immerhin den Weg erkennen, auf dem die Oleine charakterisiert werden können.

Bag und Nowikow[2]) haben, ähnlich etwa der bekannten antikatalytischen Beeinflussung der Leinöltrocknung, die Mackeyempfindlichkeit von Oleinen mit hoher Jodzahl, also z. B. solchen aus Pflanzenöl und Tranfettsäuren, antikatalytisch durch Zusätze von geringen Mengen (1%) β-Naphthol abgebremst. Jedoch ist zu bedenken, ob die Prüfung im Mackey-Apparat nicht nur die etwaige Beschleunigung der Oxydation durch die Faser, sondern auch den speziellen Fall der metallkatalytischen Beschleunigung der Oxydation dergestalt trifft, daß die freien Fettsäuren das Metall des Apparates angreifen können, daß sie also nicht ohne weiteres die praktischen Verhältnisse[3]) des Verbraucherbetriebes wiedergibt. Dies ist auch ein Grund, weshalb sich Glyceride und andere Ester der Pflanzenölfettsäuren nicht im Mackey-Apparat prüfen lassen.

M. Dittmer[4]) berichtet über eine an die bekannte Verteerungszahl der Mineralöle erinnernde, in ihrem Chemismus nicht näher untersuchte Verharzungsprobe und im Anschluß daran über eine neue Beurteilung des Wertes der Oleine.

Die Verharzungsprobe besteht in einer Oxydation des zu untersuchenden Oleins bei 100° durch einen genau geregelten Luftstrom und Bestimmung der Menge der so erzielten, in Petroläther unlöslichen Oxysäuren. Dieselbe erwies sich bei vier verschiedenen Proben durchaus proportional der Mackeybestimmung. Dittmer ist wie Stiepel der noch zu beweisenden Ansicht, daß die Beschaffenheit eines Oleins nicht vom Rohstoff abhängt, sondern vom Herstellungsverfahren.

Bekanntlich beeinflusse die Acidifikation die Eigenschaften des fertigen Oleins in starkem Maße. Aber man könne auch ohne Acidifikation zu gutem Olein gelangen, und zwar durch die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf, die sich in ihrer Durchführung als ein Verfahren zur Herabsetzung der Oxydationsfähigkeit von Gemischen ungesättigter Fettsäuren auswirke.

1)

Olein	Jod.-Z.	J.-Rhod.-Z.	Diskrepanz	% Linolsäure-berechn.	% Ölsäure-berechn.	Mackey C° 60 Min.	90 Min.
I	87,8	76,8	11	12,1	73,2	99	105
II	89,1	78,7	10,4	11,4	76	102	155

Von diesen 2 scheinbar im Linol- und Ölsäuregehalt technisch übereinstimmenden Oleinen war I ein ursprüngliches, feuergefährliches und II ein mit 3% Leinölfettsäure, d. h. 1% Linolensäure versetztes Olein. Dieses 1% Linolensäure war nach Eibner und Muggenthaler, Chem. Centralbl. 1913, I, 567, bei —5 bis —10° nicht nachweisbar. Die Rhodanzahl kennzeichnet also nicht eindeutig die Autoxydation von Oleinen.

2) A. Bag, Masslobojno-Shirowoje djelo 1926, Heft 12, und W. Nowikow, ebenda, 1927, Heft 2. Referat Chem. Umschau 1927, 176, sowie Davidsohn, Ztschr. f. d. ges. Textilindustrie 30, 511, 528. Nach Taradoire, C. r. 182, 61, Chem. Centralbl. 1926, I, 1899, tritt die Selbsterhitzung von ölgetränkter Baumwolle bis zur Entflammung um so schneller ein, je höher die Jodzahl des trocknenden Öles ist. Diese Reaktion kann durch Zusätze verzögert oder verhindert werden. Über den katalytischen Vorgang s. Chem. Centralbl. 1927, II, 1908, Moureu und Dufraisse 1921. Bag und Nowikow bestätigten den Befund dieser 3 Autoren in dem Einzelfall des Oleins. — 3) v. Nabell, s. S. 285 Fußnote 3. — 4) M. Dittmer, Der Textilchemiker und Kolorist 1927, 4, 21.

Es wurde ein Olivenöl verseift, die mit Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren mineralsäurefrei gewaschen und aus dem krystallisierten Fettsäuregemisch die festen Fettsäuren durch Pressen und darauf folgende Filtration möglichst weitgehend entfernt und von dem so erhaltenen Olein Verharzungsprobe und Mackey-Probe bestimmt. Die Hauptmenge des Oleins wurde dann mit überhitztem Wasserdampf während $1^1/_2$ Stunden bei 270 bis 300° überdestilliert. Bekanntlich tritt die Polymerisation stark ungesättigter Fettsäuren erst ein, wenn sie längere Zeit auf Temperaturen wenig unter 300° erhitzt werden. Da eine technische Destillation bei der üblichen Blasengröße etwa 10 Stunden pro Charge beansprucht, so ergibt sich daraus, daß 70% der Fettsäuren länger als 3 Stunden bei der Temperatur von etwa 280° und darüber verweilen. — Der oben beschriebene Destillationsversuch mußte also, um den Verhältnissen der Technik nahezukommen, so verändert werden, daß eine gleiche Menge des Sapon.-Oleins unter gleichen Bedingungen destilliert wurde, nachdem sie vorher 4 Stunden auf 280° unter Luftabschluß erhitzt worden war.

Die Verharzungsproben dieser drei Oleine ergaben nun:

Nr. 1. Olivenöl-Sapon.-Olein 5,8%
Nr. 2. Destillat von Nr. 1 . . . . 4,5%
Nr. 3. Destillat von Nr. 1 nach 4stündigem Erhitzen auf 280° 0,4%

Die technische Wasserdampfdestillation wirke also auf eine besondere Art fraktionierend, indem die stark ungesättigten Säuren teilweise polymerisiert und hierdurch schwerflüchtig gemacht würden, sich also vorzugsweise auf Nachlauf und Pech verteilten, d. h. aus dem Destillat verschwänden, eine Wirkung, die um so vollständiger einträte, je relativ kleiner die Mengen an stärker ungesättigten Fettsäuren seien. Die in der Stearinindustrie übliche Arbeitsweise, die gespaltenen Fettsäuren vor der Pressung gemeinsam zu destillieren, müsse daher auf die Qualität des Oleins besonders günstig einwirken. In dieser Arbeitsweise und nicht in der Art der verwandten Rohstoffe sieht Dittmer die eigentliche Ursache des fast absoluten Fehlens der Oxydationsfähigkeit bei den sog. Kerzenoleinen.

III. Die Kerzenfabrikation.

Von Otto Rosauer, durchgesehen von M. Naphtali und H. Kantorowicz.

Kerzen werden hauptsächlich aus reinem Stearin, aus Mischungen von Stearin und Paraffin und aus reinem Paraffin hergestellt, wenn man von den eigentlichen Wachskerzen absieht.

Die reine Paraffinkerze hat den Vorzug der Wohlfeilheit und die Nachteile der größeren Neigung zum Rußen und Tropfen, des weicheren und etwas fettigen Griffs, Nachteile, die auch den Kompositionskerzen mehr oder minder anhaften.

Die reine Stearinkerze ist teurer, aber härter, sie tropft in ruhiger Luft nicht und brennt mit charakteristisch gelber, nicht roter Flamme, rußfrei.

Die Stearinkerze unterscheidet sich von paraffinhaltigen Kerzen auch durch den milchigen Glanz, soweit nicht den paraffinhaltigen Kerzen absichtlich Trübungsmittel zur Verbesserung des Aussehens zugesetzt werden, und durch den harten Klang.

Die Kerzenfabrikation vollzieht sich in drei Abschnitten, deren zweiter wieder in zwei Operationen zerfällt:

a) Die Vorbereitung der Kerzenmassen;
b) Die eigentliche Herstellung der Kerzen, welche umfaßt:
   1. Die Herstellung und Präparation der Dochte,
   2. Die Formung der Kerzen;
c) Die Adjustierung und Packung der Kerzen.

a) Die Vorbereitung der Kerzenmassen.

Die Vorbereitung der Kerzenmassen besteht in der **Läuterung** und im Mischprozeß, welchem evtl. das **Färben** der Masse folgt.

Für hochwertige Kerzen wird reines Stearin verwendet; für die billigeren Sorten wird eine Mischung von Paraffin und Stearin verwendet, deren Paraffingehalt oft bis zu 95% steigt, so daß von einer „Stearinkerze" keine Rede mehr sein kann. Außer Paraffin gelangen noch verschiedene andere Materialien zur Verwendung, die jedoch infolge ihres hohen Preises nur als Härtungsmittel in Betracht kommen. Viele Kerzensorten werden auch nur aus Paraffin hergestellt. Als Härtungsmittel sind zu erwähnen: Montanwachs[1]), gebleichtes Karnaubawachs[2]), ferner die bei 127° schmelzende Sebacinsäure[3]), die aber nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln verarbeitet werden kann, da sie sonst aus der Stearinkomposition auskrystallisiert und die Kerzen fleckig macht. Sie ist außerdem noch zu teuer, um allgemeine Anwendung zu finden. Auch Stearinsäureanilid[4]) wird von der chemischen Fabrik E. de Haën in List vor Hannover zu Härtungszwecken empfohlen, ist aber gleichfalls derzeit noch viel zu teuer. Ferner kommen je nach dem Verwendungszwecke noch Talg, Bienenwachs, Walrat und von Kunstprodukten Ammoniumoleat, gehärtete Öle (Talgol, Candelite) als Rohmaterial in Frage[5]).

Läuterung der Massen.

In der Hauptsache werden also nur Paraffin und Stearin auf Kerzen verarbeitet. Beide müssen, bevor sie auf Kerzen verarbeitet werden können, einer sorgfältigen Läuterung unterzogen werden, um anfhaftende Verunreinigungen, Staub, Rostflecke, Fasern der Transportsäcke u. dgl. mehr zu entfernen, da das Dochtmaterial außerordentlich empfindlich ist und ein Gehalt von fremden Substanzen in der Kerzenmasse das Brennen der fertigen Kerze ungünstig beeinflußt.

Diese Läuterung oder „Klärung", wie der Fachausdruck lautet, geschieht in einem Raume in unmittelbarer Nähe der Kerzengießerei, da die Materialien in letztere heiß abgeliefert werden müssen. Zur Ersparung der Handarbeit bei Überführung der Fettsäure von einem ins andere Gefäß erfolgt die Aufstellung der Gefäße in treppenförmiger Anordnung, wodurch sie übersichtlich und leicht zugänglich sind[6]).

Arbeitsweise.

Das Stearin, das zur Verarbeitung auf Kerzen gelangt, wird zunächst mit ca. 14grädiger Schwefelsäure aufgeschmolzen und eine Viertelstunde gekocht, hierauf der Ruhe überlassen und nach dem Ablassen des Säurewassers in die Bottiche zur „süßen" Wäsche abgelassen, in welchen auch die Mischung mit Paraffin erfolgt. Dort wird die Masse etwa eine halbe Stunde mit Wasser, das vorher einen ganz geringen Zusatz von Schwefelsäure erhielt, nochmals gekocht. Diese Ansäuerung des Wassers soll die Bildung von Metallseifen verhindern, da das Wasser häufig Magnesia-, Eisen- oder Kalksalze enthält oder diese auch vom Dampf aus dem Kessel oder der Dampfleitung mitgerissen werden. Vielfach wurde zu diesem Zwecke Oxalsäure gebraucht, doch kann die billigere Schwefelsäure

1) Vgl. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie, S. 38. Halle 1906. — 2) Vgl. dieses Handb. Bd. I, S. 70, sowie Bd. II, Kapitel „Karnaubawachs". — 3) Vgl. Bd. I, S. 108. — 4) D.R.P. 136917. — 5) Bottler, Kunststoffe 1919, 8, 7 bis 8, 13 bis 16. — 6) Vgl. Rosauer, Seifens.-Ztg. 1909, 36, 413, 440, 469.

notfalls an ihre Stelle treten. Dubovitz[1]) schlägt schwefelsaure Tonerde vor, bei deren Verwendung eine mechanische Reinigung des Stearins durch entstehendes kolloides Aluminiumhydroxyd stattfindet. Pro Kubikmeter Waschwasser sollen für jeden Härtegrad desselben 20 g wasserfreies Aluminiumsulfat angewendet werden.

Unter den Gefäßen für die Kerzenmassen werden noch solche vorgesehen, die zur Aufnahme von Abfällen und von Resten dienen, die aus den Läuterungsgefäßen bei der Reinigung entfernt werden.

Zur vollkommenen Abscheidung der von den Abwässern mitgerissenen Fettteilchen werden sie durch mehrkammerige Siphonkästen geleitet, bevor sie in die allgemeine Kanalisation der Fabrik abgelassen werden. Dies hat den Zweck, die Fetteilchen rein zu halten, um sie wieder in der Kerzenfabrik verbrauchen zu können. Außerdem sollen auf diese Art die übrigen Abfälle des Betriebs, soweit sie in die Kanalisation gelangen, um aus dieser wieder in den Betrieb zurückzuwandern, vor einer Verunreinigung durch die Kohlenwasserstoffe des Paraffins geschützt werden[2]).

Kläranlage.

Für diejenigen Gefäße, in denen mit Schwefelsäure gearbeitet wird, nimmt man manchenorts ausgebleite, konische, nach unten verengte Holzbottiche. Diese Form glaubte man bevorzugen zu müssen, weil das Blei wegen seines Gewichtes einer Stütze bedarf, wenn es nicht in kurzer Zeit Falten werfen und an den gefalteten Stellen brechen soll. Betriebsstörungen infolge Austrocknens des Holzes sind nicht zu befürchten, wenn man die Reifen der Bottiche nach starkem Antreiben durch eiserne Haken oder Schrauben in ihrer Stellung fixiert und so ein Losewerden und Herabfallen derselben verhindert. Wenn auch die Dauben infolge Austrocknens undicht werden, so besteht doch durch die zwischen ihnen klaffenden Öffnungen keine Gefahr für die Haltbarkeit der Bottiche, vorausgesetzt, daß die Bleitafeln mindestens 4 mm dick sind. Bei größeren Gefäßen macht man die Bleibelegung des Bodens auch manchmal 8 mm stark.

Für diejenigen Gefäße, in denen nicht mit Schwefelsäure oder nur mit minimalen Mengen derselben gearbeitet wird, verwendet man konische Bottiche aus Lärchen- oder Pitchpineholz, ebenso auch für Paraffin und paraffinhaltige Mischungen, wofern man vermeiden will, Paraffin in Bleibottichen zu halten. Die Farbe des Paraffins leidet allerdings u. U. leicht in verbleiten Gefäßen, so daß die daraus hergestellten Kerzen gelb und unansehnlich werden könnten.

Aufstellung der Klärgefäße.

Die Wahl, Aufstellung und Gruppierung der Bottiche ist dem Arbeitsprozesse angepaßt.

In die oberste Etage kommen ungefütterte, evtl. hölzerne Gefäße[3]) zum Aufschmelzen des Paraffins, ferner mit Blei ausgekleidete Gefäße für die saure Wäsche des Stearins, schließlich die Gefäße zur Aufarbeitung der Abfälle, welche man zweckmäßig auch mit Blei auskleidet. Die Zahl dieser Gefäße hängt von der Größe des Betriebes, von der Anzahl der Qualitäten, die hergestellt werden sollen, und von den Reserven, welche man für Betriebsstörungen vorsieht, ab.

In die nächstniedrige Etage stellt man mindestens so viel Holzbottiche, als verschiedene Kerzenmassen hergestellt werden, daneben auch noch enige Reservebottiche auf, die stets mit Wasser gefüllt bleiben müssen, wenn sie nicht gebraucht werden, da sie sonst austrocknen und undicht werden.

---

1) Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1909, 36, 1077. — 2) Über die Kanalisierung einer Stearinfabrik vgl. auch O. Rosauer, Seifens.-Ztg. 1910, 1281, 1348, 1370, 1398. Über die Fettrückgewinnung aus Abwässern durch Fettabscheider s. Barth, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1921, 41, 200. — 3) In Tafel VIII der Raumersparnis halber durch nur ein Gefäß a angedeutet

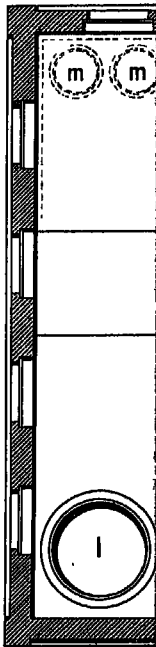
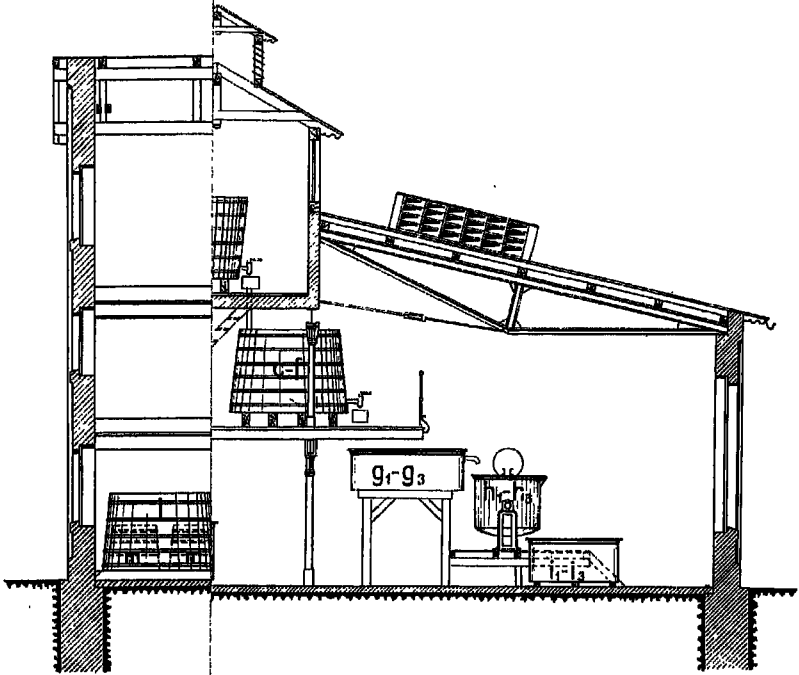
In die folgende Etage kommen in größeren Anlagen den Kerzenmassebottichen entsprechende, in Tafel VIII nicht dargestellte Gefäße, welche bei der Reinigung der Bottiche Spülwasser und Reste aufzunehmen haben, unter diese, zweckmäßig auch in zwei Stufen, die mehrkammerigen Siphons zur Ableitung sämtlicher Abwässer des Klärsaales. Diese Fettabscheider teilt man so ein, daß das eine System für die stark sauren Abwässer, das andere für die schwach sauren und säurefreien Wässer dient. Diese Einteilung hat den Zweck, die nochmalige Verwendung der sauren Wässer, etwa zur Läuterung der Rohfette oder zur Waschung unreiner oder metallseifehaltiger Fettsäuren zu ermöglichen.

Derartige Anlagen erfordern zwar größere Investitionen für Leitungen, ersparen aber die noch viel teureren Brunnenanlagen. Auch kann man bei der Anlage der Kanalisation sparen, da dieselbe weniger Flüssigkeit zu bewältigen hat und deshalb mit geringerem Querschnitte dimensioniert werden kann.

Tafel VIII zeigt einen nach Angaben von O. Rosauer von der Firma Peter Dinckels & Sohn in Mainz angelegten Klärsaal, in welchem die eigentliche Klärung mit der Aufarbeitung von Kerzenabfällen und dem Milchigrühren der Kerzenmassen (s. S. 306) kombiniert ist. Die Anordnung der Gefäße ist ohne weiteres verständlich. Stearin und Paraffin werden in der obersten Etage geläutert, fließen in die Massenbottiche der nächsttieferen Etage und passieren dann die Aufschmelzkästen für Abfälle (s. S. 307), um darauf in die Rührwerke zu gelangen. Aus diesen werden sie schließlich in die Rührwerksvorlagen entleert. Die Figur läßt ferner die Aufstellung der Bottiche für Massenabfälle und farbige Massen sowie die eines Siphongefäßes erkennen.

Béla Lach wendet ein eigenartiges Klärverfahren an. Das vorher beschriebene Reinigungs- und Klärverfahren hat den Nachteil, daß dasselbe ziemlich zeitraubend ist, da man sowohl nach der Säurebehandlung wie nach dem Auswaschen mit Wasser jedesmal die Kerzenmasse mehrere Stunden absetzen lassen muß, damit dieselbe vollständig blank und wasserfrei wird. — Ferner ist es eine bekannte Tatsache, daß Rohstearin und ebenso auch Paraffin durch das Wasch- und Klärverfahren in der Farbe etwas leiden und einen gelblichen Stich bekommen können, speziell wenn Stearin in Holzbottichen aufgekocht wird. — Man kann dies besonders bei hochprima Stearin beobachten, welches von der Presse weg in blendend weißer Qualität erhalten wird und nach dem Aufkochen und Klären in der Farbe u. U. zurückgehen kann. — B. Lach arbeitet in der Weise, daß er ein verbleites zylindrisches Gefäß mit konischem Boden als Waschgefäß benützt, welches an tiefster Stelle einen Kreuzstutzen aus Hartblei-Legierung besitzt. Die drei Abschlußhähne desselben sind ebenfalls aus Hartblei. — An tiefster Stelle eingebaut ist eine offene Dampfschnatter aus Bleirohr. Der Apparat wird mit etwas destilliertem Wasser derart angefüllt, daß die Dampfschlange noch zugedeckt ist, hierauf das Stearin eingetragen, zum Kochen gebracht, etwas verdünnte Mineralsäure, besser noch Oxalsäure zugesetzt und je nach Quantität 10 bis 20 Minuten gekocht. — Man läßt $^1/_4$ Stunde absetzen, zieht das Sauerwasser am untersten Hahn ab, kocht einige Minuten mit offenem Dampf nochmals auf, läßt wieder $^1/_2$ Stunde absetzen und zieht dann das gebildete Kondenswasser möglichst vollständig ab. — Hierauf läßt man durch den einen seitlichen Hahn Preßluft eintreten, wozu die Aufstellung einer ganz kleinen Luftpumpe genügt. — In das auf diese Weise aufgerührte Stearin trägt man $^1/_4$ bis $^1/_2$% einer Entfärbungserde ein. — Nachdem man ca. $^1/_4$ Stunde mit Luft gemischt hat, wird mittels einer kleinen rotgußarmierten Dampfpumpe aus dem zweiten seitlichen Ablaßhahn des Kreuzstutzens das Stearin durch eine kleine Filterpresse getrieben. — Die Platten und Rahmen derselben müssen aus Holz oder sehr gut verzinnt sein, derart, daß die Kerzenmasse nirgends mit Eisen in Berührung kommt. — Der Vorlauf des Filtrates und der Nachlauf nach fertiger Filtration wird immer der nachfolgenden Operation zugesetzt. — Das Ausblasen der Pumpe und der Filterpresse geschieht mit offenem Dampf. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit fertiges Kerzenmaterial von besonders schöner Farbe und Aussehen. Der Abfall bei der Kerzengießerei wird meist auf eine Sekundaqualität vergossen; wenn man ihn jedoch in der angegebenen Weise behandelt und den Zusatz der Bleicherde etwas erhöht, so soll man auf diese Weise auch aus Kerzenabfällen tadellose Primakerzen erzeugen können. Die Rückstände aus der Filterpresse will Lach der Autoklavenmasse zusetzen.

Dampf und Wasser.

Alle Gefäße erhalten direkte Dampfschlangen, auch die Siphons, da es nach längeren Betriebspausen vorkommen kann, daß letztere durch erstarrtes Stearin verstopft sind. Ferner müssen alle Gefäße an eine Wasserleitung an-

Entwurf für einen Klärsaal.

on O. Rosauer ausgeführt von der Rheinischen Maschinen-
uanstalt Peter Dinckels & Sohn, G. m. b. H., Mainz.
Maßstab 1:125.

:tich für Paraffin,
, „ Stearin,
, „ Ia Kerzenmasse,
, „ IIa Kerzenmasse,
, „ IIIa Kerzenmasse,
, „ Reserve,
:htabfallkasten für Ia-, IIa-, IIIa-Kerzenmasse,
ırwerke für Ia-, IIa-, IIIa-Kerzenmasse,
ırwerksvorlagen,
tiche für Dochtabfälle,
, „ unreine Abfälle,
, „ farbige Kerzenmasse,
arator.

geschlossen werden, um das lästige Pumpen zu vermeiden; wo angängig, erhalten die Gefäße auch noch Anschluß an eine Warmwasserleitung (Kondenswasser). Durch die Verwendung warmen Wassers wird Zeit und Dampf gespart, außerdem ist das Kochen mit weichem Wasser für die Kerzenmassen vorteilhaft, da dann die Bildung von Erdalkaliseifen eher vermieden wird. Diese lassen sich nachträglich nur schwer und nur unter Schädigung der Farbe des Stearins durch langes Kochen auswaschen und bilden bei unvollkommener Auswaschung sehr häufig die Ursache von Brennfehlern. Durch die Seifen wird nämlich nicht nur die Saugfähigkeit der Dochte beeinträchtigt, sondern auch hartnäckig Wasser durch Bildung von Emulsionen in der Kerze zurückgehalten, wodurch das so unangenehme Spritzen der brennenden Kerze verursacht wird. Auch bei der Reinigung der Gefäße kommt man mit warmem Wasser rascher zum Ziele, weil die meist seifigen Schmutzteile sich an die Wände anlegen und von heißem Wasser ziemlich rasch losgelöst werden. Kaltes Wasser dagegen bringt sie zum Erstarren, wodurch sie hart werden und nur sehr schwer zu entfernen sind.

Schwefelsäurereservoir.

Um das gefährliche Tragen der Schwefelsäure zu vermeiden, wird im Klärsaale ein Anschluß an die Schwefelsäureleitung der übrigen Abteilungen gemacht und ein Montejus aufgestellt, mit dessen Hilfe ein Säurekasten gefüllt wird, wie er auf S. 198 bei der Acidifikation beschrieben wurde; er wird zunächst zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dann wird die Schwefelsäure dazugedrückt. Mit dieser Vorrichtung kann man je nach der vorhandenen Wassermenge für jedes Gefäß die nötige Schwefelsäuremenge dosieren und sie demselben durch Bleileitungen zuführen.

Die Verwendung konzentrierter Schwefelsäure soll einerseits wegen der damit verbundenen Gefahr, andererseits wegen ihrer schädigenden Wirkung auf die Farbe der in den Bottichen noch enthaltenen Reste vermieden werden. Da diese Massenreste leichter als Wasser sind, schwimmen sie auf der Oberfläche desselben, und die konzentrierte Säure käme beim Einfließen in den Bottich mit ihnen in Berührung, wodurch sie sofort gelb, bei längerer Einwirkung sogar schwarz gefärbt werden würden.

Das Arbeiten mit Oxalsäure.

Wenn es die Preislage irgendwie erlaubt, ist es angezeigt, Oxalsäure zu verwenden. — Es genügt ein geringer Prozentsatz von Oxalsäure. — Oxalsäure verbindet sich mit den Erdalkalien zu unlöslichen Salzen, die sich rasch und vollständig absetzen. — Wird Schwefelsäure aus dem Stearin nicht vollständig ausgewaschen, was bei rascher oder unvorsichtiger Arbeit bei dem alten Klärverfahren vorkommen kann, so genügen Spuren davon, um auf den Docht der Kerzen sehr ungünstig einzuwirken. — Die Dochte krümmen sich zu stark, und ihr Aufsaugevermögen wird beeinträchtigt. — Das Hantieren mit Oxalsäure ist einfach und nahezu gefahrlos, und es kann nie vorkommen, daß Stearin durch Verwendung von zu konzentrierten Säuren wie bei Schwefelsäure in der Farbe leidet

Dampfschlangen.

Geschlossene Dampfschlangen sind bei der Stearinklärung zu vermeiden, kommen jedoch ab und zu noch vor und haben schon viel Schaden angestiftet. Es ist unvermeidlich, daß sich bei dem Kochen mittels geschlossener Dampfschlangen mit auch noch so stark verdünnter Schwefelsäure an den Berührungsflächen die Säure konzentriert, wodurch ein Bräunen und Dunkelwerden des Stearins die unausbleibliche Folge ist. —

Das Absperren der offenen Dampfschlangen soll nie auf einmal vorgenommen werden, sondern die Dampfventile sollen langsam gedrosselt werden, damit das Kondenswasser Zeit hat, sich etwas zu setzen, derart, daß nicht Stearin in der Dampfschlange zurückbleibt. Beim Erkalten der Stearinmasse bildet sich sonst leicht ein Pfropfen von erstarrtem Material in der Schlange, was zu Betriebsstörungen Veranlassung gibt. — Unmittelbar hinter dem Absperrventil oder -hahn soll ein kleines Lufthähnchen in die Kochschlange eingelassen sein, damit man nach Absperren des Dampfes Luft in die Schlange eintreten lassen kann. — Geschieht dies nicht, so wird infolge von Kondensation des Dampfes in der Schlange die eintretende Luftleere die flüssige Masse in die Schlange zurücksaugen, wodurch ebenfalls das Erstarren der Masse stattfinden kann.

Ableitung der Massen.

Die Kerzenmassen werden in der Klärabteilung für die Gießerei unter Einhaltung peinlichster Reinlichkeit vorbereitet und von hier durch Rohr- oder offene Rinnenleitungen an die Verbrauchsstelle geführt. Der Anschluß der Botichhähne an die Leitungen geschieht zuweilen mittels Trichtern, was gegenüber geschlossenen Leitungen den Vorteil haben soll, daß man schon an der Abgabestelle die Masse kontrollieren und auf ihre Reinheit untersuchen kann.

Mischen der Kerzenmassen.

Bereits früher (S. 271) wurde die Notwendigkeit einer genauen Sortierung der verschiedenen Qualitäten nach der Pressung für die Erzielung immer gleichmäßiger Kerzenmassen betont. Mit Hilfe dieser getrennten Sortierung erreicht man rasch einen Überblick über die für den Betrieb erforderlichen Michungsverhältnisse.

Vor der Vorbereitung der Gießmassen soll man, um Fehlgriffe zu vermeiden, erst Proben herstellen und nach diesen die Mischungen für den Betrieb feststellen. Die Mischproben werden heiß vergossen und nach dem Aussehen ihrer Oberfläche und der Bruchfläche nach dem Erkalten beurteilt.

Eine gute Kerzenmasse zeigt auf der Oberfläche zahlreiche warzige Gebilde oder ist ganz glatt; an der Bruchfläche muß das Gefüge kleinkrystallinisch sein[1]). Massen mit strahligen Zeichnungen auf der Oberfläche der Probe und grobkrystallinischer Bruchfläche liefern leicht fleckige, grau aussehende, sehr spröde Kerzen, weil die starke Krystallisation auch durch intensivstes Rühren und rascheste Abkühlung oder durch Mischen mit Paraffin nicht vollkommen beseitigt werden kann. Auch solche Massen sollen möglichst nicht vergossen werden, deren Proben, an der Bruchfläche ganz amorph, an der Oberfläche zwar glatt erscheinen, aber wellenförmig verzogen sind. Aus einer solchen Mischung resultieren Kerzen, welche in der Form oval erstarren und sich deshalb nur schwer aus ihr herausheben lassen. Derartige Kerzen verziehen sich auch manchmal in der Längsrichtung und leisten infolgedessen bei allen Adjustierungsarbeiten infolge ihrer Form einen Widerstand, der viel Bruch zur Folge hat. Man kann diesen Fehler der bzw. bei Verarbeitung großer Mengen vegetabilischer Fette entsteht, durch Zusatz eines größeren Prozentsatzes grobkrystallinischen Stearins beheben, andererseits das zu stark krystallinische Stearin durch Zusatz amorpher oder feinkrystallisierter Massen verbessern.

Ist das Stearin zu hart, so bilden sich nach einer von manchen Seiten vertretenen Ansicht beim Brennen der Kerze am Rand derselben Zacken, was der Kerze ein unschönes Aussehen verleiht und ein Abbröckeln derselben zur Folge

1) Über die techn. Krystallographie des Stearins vgl. Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1911, 1164, 1208.

hat. — Man kann diesem Übelstand, wofern er auftreten sollte, dadurch abhelfen, daß man dem Stearin 1 bis 2% Paraffin zusetzt, wodurch die Zackenbildung verhindert wird und die Napfbildung bei der brennenden Kerze in wohlgefälligerer Form vor sich geht.

Massen für Kompositionskerzen.

Wie schon anfangs erwähnt, werden heute in erheblichem Maße an Stelle reiner Stearinkerzen die sog. „Kompositionskerzen", welche aus Paraffin und Stearin bestehen, hergestellt. Der Schmelzpunkt der Kompositionsmassen ist nicht der Mittelwert der Schmelzpunkte der in ihnen enthaltenen Komponenten, sondern liegt in der Regel 3 bis 4° unter dem Schmelzpunkt des in ihnen enthaltenen Paraffins. Die Schmelzpunktsdepression läßt sich nach dem Raoultschen Gesetz berechnen und erreicht ihr Maximum bei etwa 50% Stearinzusatz[1]). Kerzen aus $^2/_3$ Paraffin und $^1/_3$ Stearin schmelzen nach Graefe (l. c.) bei 47 bis 50°. Man verwendet dazu in der Regel ein ziemlich hochschmelzendes Paraffin. Krey[2]) fand den Schmelzpunkt von Kerzen aus $^2/_3$ eines niedrigschmelzenden Paraffins (F. P. 45°) + $^1/_3$ Stearin (F. P. 54°) zu 41°; der Schmelzpunkt von Kerzen aus $^1/_3$ hochschmelzendem Paraffin (F. P. 57°) und $^2/_3$ Stearin (F. P. 54°) lag bei 48°.

Der Schmelzpunkt des zu Kompositionskerzen verwendeten Paraffins soll wenigstens 50° betragen, während das zu reinen Paraffinkerzen dienende Material bei einer über 52° liegenden Temperatur schmelzen soll. Das Stearin der Kompositionskerzen soll zwischen 50° und 55° schmelzen. Ein Paraffin ist zur Kerzengießerei um so geeigneter, je homogener es ist. Liegen die Schmelzpunkte der einzelnen darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe sehr weit auseinander, wie dies bei einigen Sorten der Fall ist, so kann ein Paraffin trotz hohen Schmelzpunktes zur Kerzendarstellung ungeeignet sein[3]).

Als Kompositionskerzen sollten solche Kerzen nicht bezeichnet werden, welche einen Stearingehalt von nur wenigen Prozenten haben. Ein bis zu 2% betragender Stearinzusatz wird nämlich oft auch den als „Paraffinkerzen" gehandelten Kerzen gegeben, um ein leichteres Herauslösen aus der Form zu ermöglichen[4]).

Auch die sog. „Alkoholkerzen" gehören nicht zu den Kompositionskerzen. Man hat vielfach versucht, durch Zusatz indifferenter Substanzen den in reinem Zustande bläulichweiß transparenten Paraffinkerzen das für stearinhaltige Kompositionskerzen charakteristische milchweiße und undurchsichtige Aussehen zu verleihen. Dieser Effekt wird durch geringe Beimengung solcher Stoffe zum Paraffin erreicht, welche sich darin in der Wärme lösen, beim Erstarren aber sich in feiner Verteilung abscheiden. Für diesen Zweck sind β-Naphthol, seine Abkömmlinge, Ketone, Benzoesäure-β-Naphthylester („Gnomin"), Alkohol usw. empfohlen worden. Am billigsten ist natürlich Alkohol. Alle diese Stoffe sind nicht geeignet, die Stabilität eines an sich weichen Paraffins zu erhöhen, so daß ihre Verwendung keinen technischen Fortschritt bedeutet[5]).

Bei Mischung des Paraffins mit dem Stearin[6]) vor dem Gusse ist darauf zu achten, daß letzteres gründlich im ersteren verteilt wird, da es sich sonst wegen seines größeren spezifischen Gewichts absetzt. Krey (l. c.) fand in Kompositionskerzen zwischen Spitze und Fuß Differenzen im Stearingehalt von 2 bis 3%.

1) Vgl. Graefe, „Braunkohle" 1904, S. 111, s. auch das Kapitel „Untersuchung des Stearins". — 2) Krey, Fischers Jahresbericht 1890, **36**, 53. — 3) Vgl. das Kapitel „Untersuchung des Paraffins"; ferner Breth, Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 336. — 4) Vgl. auch I. Marcusson, Der Stearingehalt der Paraffinkerzen. Chem. Rev. 1911, 210. — 5) Näheres s. E. Graefe, Seifens.-Ztg. 1908, **35**, 1275; ferner „Die Braunkohlenteer-industrie", S. 85 u. 86. Halle 1906. — 6) Über Stearinmaterial zu Kompositionskerzen vgl. Graefe, Seifens.-Ztg. 1907, **34**, 1054, 1107, 1128.

In Amerika wurden Kompositionskerzen mit sehr hohem Paraffingehalt in Form sog. leichter Kerzen hergestellt. — Zu diesem Behufe wird die Kerzenmasse in eigens für diesen Zweck gebauten, sehr energisch arbeitenden Rührgefäßen zu einer schaumartigen Konsistenz verrührt und dann rasch vergossen. — Diese derart hergestellten Kerzen haben ein schönes, stearinartiges Aussehen, jedoch fehlt der Kerze der charakteristische Glanz. — Zweck dieser Fabrikation war eine Irreführung des Konsumenten, welcher die Kerze nach Größe kauft und dabei nur das halbe Gewicht bekommt; oft bestellten Hotels und derartige Anstalten direkt eine Kerze, da es ihnen darum zu tun war, eine billige Kerze zu erhalten, welche sich rasch verbrauchte. — Es liegt auf der Hand, daß eine derartige Kerze infolge des schaumartigen Zustandes der Masse in der Hälfte der Zeit verbraucht wird als eine andere, gewöhnliche Kerze[1]).

Die Leuchtkraft verschiedener Kerzensorten und den Materialverbrauch pro Normalkerzenstunde (Amylacetatlampeneinheit) haben Bunte und Scheithauer[2]) untersucht. Sie kamen dabei zu dem Resultat, daß die Leuchtkraft von Paraffinkerzen im Mittel diejenige durchschnittlicher guter Stearinkerzen mindestens erreiche, wenn nicht übertreffe, und daß Kompositionskerzen mit einem Stearingehalt von 36,67% Stearin in ihrer Leuchtkraft der guten Durchschnittsqualität von Stearinkerzen ebenfalls durchaus entsprechen. Dabei stelle sich der Materialverbrauch bei Paraffinkerzen und Kompositionskerzen bedeutend günstiger als bei Stearinkerzen von etwa der gleichen absoluten Leuchtkraft. Bei Paraffin erhält man für 1000 g Material durchschnittlich 159 Hefnerkerzenstunden, bei Stearin 129. Unter Zugrundelegung des zur Zeit der Publikation geltenden Preisverhältnisses von Paraffin zu Stearin verhielten sich die Kosten für gleiche Lichtmengen wie folgt:

Paraffinkerzen	Kompositionskerzen	Stearinkerzen
1	1,149	1,541

Diesen Zahlen liegt ein Paraffinkerzenpreis zugrunde, welcher etwa 80% des Preises von prima Stearinkerzen beträgt, während der Preis der Kompositionskerzen mit 83 bis 83 1/2% des Preises von Sekunda-Stearinkerzen angenommen war. Unberücksichtigt waren hierbei allerdings die oben erörterten Qualitätsunterschiede.

Die Herstellung gefärbter Kerzenmassen.

Vielfach ist es üblich, bunte Kerzen zu verwenden. Speziell werden Weihnachtskerzen, Rauchkerzen und auch sonstige Dekorationskerzen in verschiedenen Farben hergestellt.

Während das Färben der Dochte Unzuträglichkeiten im Gefolge hat, ist das Färben der Kerzenmassen ohne allzu große Nachteile, sofern nur organische, möglichst fettlösliche und möglichst ausgiebige Farbstoffe gewählt werden. Um genau dieselben Nuancen immer wieder herstellen zu können, bereitet man eine konzentrierte Lösung des Farbstoffes in Stearin, schmilzt einen Teil davon auf und färbt nun tropfenweise mit dieser Lösung die für die Kerzen bestimmte Masse. Hierbei empfiehlt es sich, nicht zuviel Farbmasse auf einmal herzustellen, da die Farbstoffe durch wiederholtes Anwärmen und Aufschmelzen leiden. In der Regel verwendet man 0,01 bis 0,05% Farbstoff vom Gewichte der zu färbenden Masse.

Baum- und Dekorationskerzen werden gewöhnlich in sechs verschiedenen Farben hergestellt, nämlich weiß, rot, rosa, gelb, grün und blau. Da aber alle blauen Farbstoffe sehr rasch, auch bei Lichtabschluß, ausbleichen, so stellen viele Firmen auch statt der blauen Kerzen zwei Nuancen Rosa her, nämlich ein blau-

1) Über lufthaltige opake Paraffinkerzen vgl. auch Seifens.-Ztg. 1913, 1033, 1089. — 2) Bunte und Scheithauer, J. f. Gasbel. 1888, 401; Fischers Jahresbericht 1888, 34, 36.

stichiges und ein Lachsrosa, welch letzteres zwar nicht fertig erhältlich, aber durch Mischung von Rosa mit Gelb leicht selbst herzustellen ist.

Farbstoffe.

Für die Auswahl der Farbstoffe kommt, abgesehen von der Ausgiebigkeit und der Höhe des Preises, hauptsächlich die Echtheit des Farbstoffes in Frage.

Folgende Farbstoffe werden zum Färben von Kerzenmassen verwendet[1]): Für Rot: Rhodamin, Floxin, Rose bengale, Fuchsin; Gelb: Chinolingelb (sehr lichtecht), Lederin, Auramin; Grün: Viktoriagrün, Säuregrün, Viktoriablau mit Chinolingelb gemischt; Blau: Viktoriablau, Methylviolett, Indulin.

Anorganische Farbstoffe sind nicht empfehlenswert, da sie den Brand der Kerze beeinträchtigen. Arsen- oder quecksilberhaltige Farben sind wegen ihrer Giftigkeit auszuschließen, zumal sich diese Stoffe beim Brennen verflüchtigen.

Bei allen Farbstoffen ist darauf zu achten, daß die Masse nicht in zu heißem Zustande gefärbt wird, weil die Farben bei zu hoher Temperatur bedeutend an Feuer verlieren, und die Kerzen dann ein mattes und schmutziges Aussehen erhalten.

Die Berliner „Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation" (jetzt zur I. G. Farbenindustrie A. G. gehörig) empfiehlt, gewöhnliche Anilinfettfarben bei Wasserbadtemperatur, also ca. 95° C, zu verwenden. Etwas hitzebeständiger sind die sog. „Sudanfarben" der genannten Firma, welche aber ebenfalls am besten auf dem kochenden Wasserbade in Fett, Wachs, Ceresin, Stearin oder Paraffin gelöst werden. Von den Sudanfarben werden in der Regel 0,2 bis 0,5 pro mille zur Erzielung einer angemessenen Färbung verbraucht. Das Material bleibt dabei durchscheinend. Wachs und Ceresin wird bisweilen mit dem in der Sudanreihe eine Sonderstellung einnehmenden Sudan R zinnoberrot gefärbt. Hierzu werden 0,4 % gebraucht, das Material erscheint dabei undurchsichtig, wie mit einer Körperfarbe gefärbt. Die Sudanfarben werden in verschiedenen Nuancen Gelb, Orange, Rot und Braun hergestellt. Nach Graefe[2]) ist das farbenprächtige rote Sudan III nicht empfehlenswert, da es, wahrscheinlich infolge langsamer Sublimation, abfärbt.

Gelb und vollständig lichtecht kann man das Stearin derart anfärben, daß man die Kerzenmasse mit offenem Dampf aufkocht und Stücke von Gummigutti einträgt und so lange kocht, bis sich dieser Farbstoff vollständig aufgelöst hat. — Auf analoge Weise kann man auch durch Aufkochen mit Pulver der Curcumawurzel Kerzenmassen gelb färben oder mit Orleanspasta rot. — Doch sind diese Farben nicht mehr vollständig lichtecht.

Bisweilen wird auch das Stearin nicht in der Masse gefärbt, sondern die fertigen weißen Kerzen werden durch Eintauchen in gefärbtes Kerzenmaterial („Ziehen" oder „Tunken") mit einem farbigen Überzug versehen. Dieses Verfahren wird meist nur für besonders große Stearinkerzen angewendet, während es für Wachs- und Ceresinkerzen die Regel bildet.

Die Anilinfarbenfabrik K. Jäger, Düsseldorf, färbt Paraffingemische nach D.R.P. 371485 mit den Naphthenaten von Mangan, Eisen, Kupfer oder Kobalt, die eine vorzügliche Färbekraft mit sehr guter Löslichkeit in den erforderlichen Stoffen verbinden. Durch Zusatz von 5% Naphthenaten sollen sich satte Nuancen und Farbtöne erzeugen lassen, die durch Licht überhaupt nicht verändert werden.

Ein Verfahren zur Herstellung von farbigen, hochglänzenden Kerzen in einem Arbeitsgang — ohne die Kerzen in der Masse zu färben, ist der I. G. Farbenindustrie,

1) Vgl. auch die ausführlicheren Mitteilungen über das Färben von Kerzen in Fischers Jahresbericht 1892, 38, 1047. Über das Färben mit Chlorophyll s. Seifenfabrikant 1912, 826. Siehe auch Lödl, Die Wachswarenfabrikation. Seifens.-Ztg. 1926, 676, 692, 752. — 2) Vgl. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie; S. 84. Halle 1906.

Werk Griesheim, (Erfinder O. Kluck) durch D.R.P. 411740 geschützt. Die Kerzen werden hiernach mit einer gefärbten Spritlacklösung mittels einer Spritzpistole bespritzt. Dadurch soll man nicht nur einfarbige, sondern auch mehrfarbige Kerzen mit Leichtigkeit, z. B. gegenüber dem Tauchverfahren, herstellen können.

Eine auch jetzt noch anzutreffende Verzierung von Kerzen sind Abbildungen (Porträts, Landschaften usw.). Diese Verzierungen werden auf die fertige Kerze mittels Abziehbildern aufgetragen und häufig noch durch rasches Eintauchen in heißes Paraffin oder in einen farblosen Lack vor dem Ablösen bewahrt.

Die Räume zur Herstellung von gefärbten Kerzen müssen von denen für weiße vollkommen getrennt gehalten werden, da das Verstreuen von Abfallteilchen trotz der peinlichsten Reinlichkeit nicht immer vermieden werden kann und ein kleines Teilchen farbigen Abfalls große Mengen weißer Masse so sehr verunreinigt, daß sie dadurch vollkommen entwertet werden. Besonders gefährlich in dieser Beziehung sind alle roten Farbstoffe, da diese sich auch durch intensives Waschen mit Säure nicht vollkommen entfernen lassen.

b) Die Herstellung der Kerzen.

Die Herstellung der Kerzen umfaßt:

1. Die Herstellung und Präparation der Dochte.
2. Die Formung des Kerzenmaterials, welche bei Stearinkerzen stets durch Gießen erfolgt.

1. Die Dochte.

Funktionen des Dochts.

Die meisten Fehler, welche beim Brennen einer Kerze auftreten, beruhen auf der mangelhaften Herstellung und Behandlung des Dochts.

Der Docht soll die durch die Hitze seiner Flamme in seiner Nähe geschmolzene Kerzenmasse aufsaugen und sie der Flamme zuführen.

Wenn das Kerzenmaterial keine unverbrennlichen oder unvergasbaren Stoffe enthält, also Wasser oder Seifen, liegt das gute Brennen einer Kerze vornehmlich an der gleichmäßigen Capillaritätswirkung des Dochts. Ist aber die Kerzenmasse wasserhaltig, so erlischt die Flamme leicht, weil das im Dochte aufsteigende Wasser die Flamme auslöscht. Seifengehalt der Masse verstopft die Capillaren des Dochts und beeinträchtigt seine Saugfähigkeit dadurch, was ebenfalls zum Erlöschen der Flamme führt. Beim Verlöschen der Flamme sind noch erhitzte Massenteilchen vorhanden, welche an dem heißen Dochte zwar noch zersetzt, aber nicht mehr entzündet werden und einen unangenehmen Geruch verbreiten, wenn der Docht nicht, um dies zu verhindern, einer besonderen Präparierung unterzogen wird, welche weiter unten besprochen werden soll.

Herstellung des Dochts.

Ursprünglich stellte man die Dochte aus einer Reihe von schraubenförmig gedrehten Baumwollfäden her (sog. „gedrehte Dochte"), die man jedoch heute nur noch für die Unschlittkerzen (auch Talgkerzen genannt), wofern solche überhaupt noch hergestellt werden, und für Wachsstöcke verwendet. Diese gedrehten Dochte bleiben in der Flamme aufrecht stehen, so daß die Spitze von Verbrennungsgasen umgeben ist und deshalb aus Mangel an Sauerstoff nicht voll-

kommen verbrennt. Sie bildet einen verkohlten Knopf, der sich immer mehr vergrößert und schließlich in die geschmolzene Kerzenmasse fällt, wenn er nicht vorher mittels einer Lichtputzschere entfernt wird.

Cambacères stellte als erster einen aus drei Bündeln geflochtenen Docht her. Das Flechten bietet den Vorteil, daß der Docht sich infolge der ungleichmäßigen Spannung der Fäden beim Verbrennen krümmt, wodurch sich die Oberfläche der Flamme und damit ihre Lichtstärke vergrößert. Gleichzeitig ragt dadurch die Spitze des Dochts in die umgebende Luft hinaus, wo sie genügend Sauerstoff findet, um vollkommen verbrennen zu können.

Zur Herstellung der Dochte wird vorzugsweise gebleichtes Garn verwendet, weil das nur ganz unwesentlich billigere ungebleichte Garn ein schmutziges Aussehen hat, aus welchem Laien auf geringere Qualität der Kerzen schließen[1]).

Die Fadenzahl der Bündel wird nach dem Durchmesser der herzustellenden Kerze und der Garnstärke bemessen. Im allgemeinen werden für Stearin- und Paraffinkerzen die Garnnummern von 30 bis 40 (englische Numerierung) bevorzugt. Die Fadenzahl hängt bei gleicher Garnstärke auch vom Material der Kerze bzw. seiner Hitzeentwicklung beim Brennen ab. So erhalten etwa 80 g schwere Paraffinkerzen einen Docht von etwa 30 Fäden (Garn Nr. 40)[2]).

Marazza[3]) stellt folgende Forderungen für die Beschaffenheit der Kerzendochte auf:

„Bei der Auswahl des Dochts muß auf den Schmelzpunkt des zu verwendenden Materials Rücksicht genommen werden. Wenn der Docht zu dick ist, so erhält man eine zu große, Rauch entwickelnde Flamme, weil das geschmolzene Stearin in übermäßiger Weise, besonders wenn der Schmelzpunkt des Materials ein niedriger ist, in die Höhe steigt. Die Verbrennung erfolgt in diesem Falle unregelmäßig, weil das Stearin des mittleren Teils der Kerze schmilzt und emporsteigt, hingegen das Stearin des Umfangs nicht genügend Wärme empfängt, um schmelzen zu können; es bildet sich ein Grübchen in der Kerze, welches immer tiefer und tiefer wird, während am Rande Äste von Stearin stehenbleiben, welche längs der Kerze herabfallen. Wenn hingegen der Docht zu dünn ist, schmilzt das Stearin infolge der Wärmeeinwirkung, steigt aber nicht in genügender Menge im Dochte in die Höhe; es rinnt deshalb längs der Kerze ab. Es muß demnach ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Kerze und der Dicke des Dochts bestehen, so daß die Menge des geschmolzenen Materials, welche im Dochte aufsteigt, gleich sei derjenigen, welche bei der Verbrennung zerlegt wird."

Im Handel werden die Dochte durch einen Bruch bezeichnet, dessen Zähler die Garnnummer, dessen Nenner die Fadenzahl eines Bündels bezeichnet, so daß also zur Ermittlung der Fadenzahl des Dochts der Nenner mit 3 multipliziert werden muß.

Viele kleinere Betriebe beziehen die fertig geflochtenen Dochte in Strähnen aus Spezialfabriken, doch ist es für Betriebe mit einem halbwegs größeren Bedarf rentabel, das Garn in verschiedener Fadenanzahl zu beziehen und die Dochte auf Maschinen selbst zu flechten. Eine solche, von Reinhold Wünschmann in Leipzig-Lindenau hergestellte Maschine ist in Fig. 105 abgebildet. Sie ist auf einem gußeisernen Gestell montiert und für Hand- oder Transmissionsbetrieb eingerichtet. Sie besitzt für je einen Docht die dreifache Anzahl Holzspulen, die zweifache

1) Kerzendochte aus drillierten Kreppapierstreifen schlägt S. Funke vor (D.R.P. 195822). Sich gleichmäßig krümmende Dochte aus zwei Teilen (Cellulose- und Metallfäden usw.) schützt das D.R.P. 244358 von Scheuble & Hochstetter. — 2) Blunck (Chem.-techn. Industrie 1919, Heft 44) empfiehlt Muld-Twist Nr. 46. Davon sollen sich 18 Fäden für Kerzen von 11 bis 12 mm Durchmesser, 30 Fäden für 14 bis 17 mm Durchmesser und 42 Fäden für 18 bis 24 mm Durchmesser am besten bewährt haben. — 3) Marazza-Mangold, „Die Stearinindustrie". Weimar 1896. S. 95.

Anzahl Untersätze und drei Säge- oder Fischhautabnehmer, und wird zur gleichzeitigen Erzeugung von 4, 6 und 8 Dochten ausgeführt.

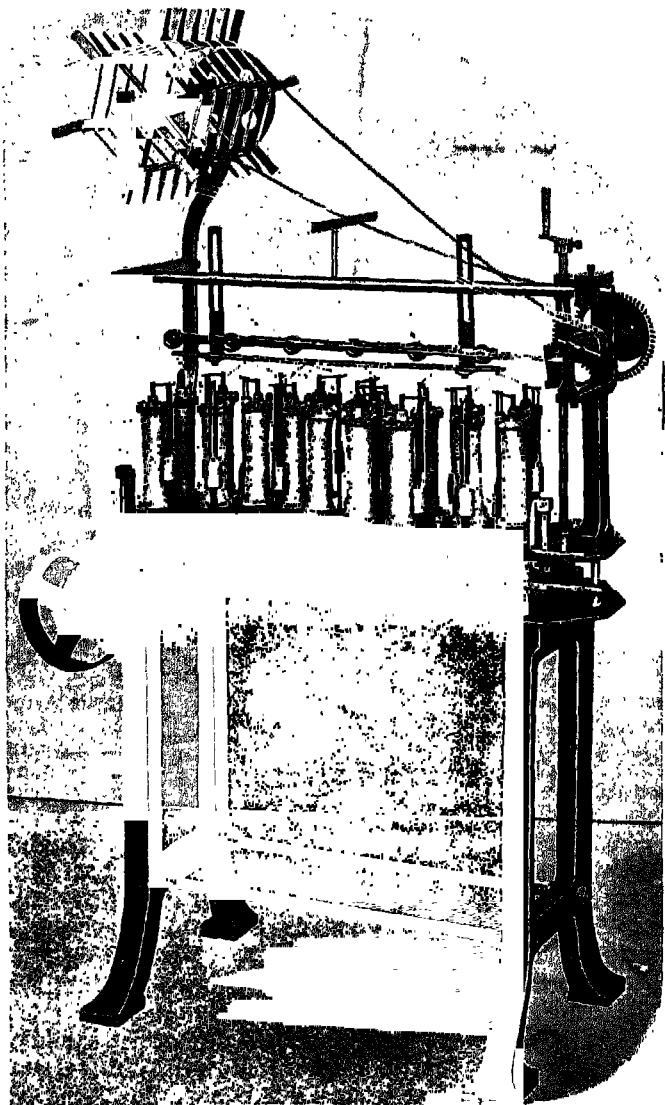



Fig. 105. Sechsköpfige Dochtflechtmaschine.

Eine sechsköpfige Maschine, wie z. B. die abgebildete, welche 6 Dochte auf einmal liefert, leistet ca. 1500 m Docht pro zehnstündigen Arbeitstag.

Die Maschine arbeitet in der Weise, daß je drei Holzspulen sich abwechselnd um einen gemeinsamen Mittelpunkt in achterförmigen Kreisen bewegen, wodurch die zopfförmige Flechtung entsteht. Die Säge- oder Fischhautaufnehmer befördern den Docht weiter, und dieser wird automatisch auf einer Haspelvorrichtung in Strähne gespult.

Da das Garn in Knäueln oder in Dochten in die Fabrik geliefert wird, so muß es von den Knäueln erst auf die Holzspulen aufgewickelt werden. Deshalb werden manchmal die Maschinen auch so konstruiert, daß die Docken direkt auf der Maschine ohne vorhergehende Spulung verwendet werden können.

Das Spulen des Garns auf die Holzspulen geschieht auf Maschinen, welche den zum Spulen der Dochte verwendeten, auf S. 303 bis 304 beschriebenen ähneln.

In großen Betrieben werden mehrere Flechtmaschinen, an einer gemeinsamen Welle gekuppelt, nebeneinander aufgestellt, jedoch so, daß jede Maschine für sich auszurücken ist, da die Spulen und Docken, je nach der Stärke, ungleiche Garnlängen enthalten und daher zu verschiedenen Zeiten aufgebraucht werden. Ist ein Haspel voll oder das Garn einer Spule aufgebraucht, so wird die Maschine angehalten, die der fertigen Strähne von ihr abgenommen, eine neue Garnrolle aufgestreckt und dann die Maschine wieder in Betrieb gesetzt.

Waschen der Dochte.

Die Dochte sind durch Schmutz von den Händen der Arbeiterinnen und von der Maschine, sowie durch Staub verunreinigt. Diese Verunreinigungen verstopfen die feinen Capillaren des Dochts und beeinträchtigen seine Saugfähigkeit, wodurch Brennfehler entstehen. Deshalb werden die Dochte zunächst gewaschen.

Das Waschen geschieht in Bottichen aus Lärchen- oder Pitchpineholz, die mit geschlossenen Dampfschlangen aus Blei versehen sind; die Schlange wird mit einem durchlochten und beschwerten Brette bedeckt, damit die Dochte nicht mit ihr in Berührung kommen. Selbstverständlich kann man auch gut emaillierte Eisengefäße mit Doppelmantel oder eingegossenen Heizrohren als Waschgefäße verwenden. Auf das gelochte Brett werden eine Anzahl Strähne gelegt, und diese mit einem zweiten gelochten Brette beschwert, damit die Dochte, welche sich nur langsam mit Wasser vollsaugen, nicht, bevor sie vollgesaugt sind, an der Oberfläche schwimmen.

Hierauf wird das Gefäß mit destilliertem Wasser (Kondenswasser) bis über das Deckbrett gefüllt, mit einem Deckel geschlossen und das Dampfventil geöffnet. Man läßt das Wasser ungefähr eine halbe Stunde kochen und stellt dann den Dampf ab; manchmal werden die Dochte mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, um Fettflecke aus den Dochten besser zu entfernen.

Nach der Waschung werden die Strähne auf einer Auswindmaschine oder besser in einer Zentrifuge entwässert, und hierauf jeder für sich auf einem großen Haspel ausgespannt. Unter diesem Haspel, der in einem abgeschlossenen Raume aufgestellt wird, ist ein Heizkörper angebracht, der die Trocknung durch Erwärmung der Luft beschleunigen soll. Durch maschinellen Antrieb wird der Haspel in rascher Drehung erhalten, damit die Trocknung in der ganzen Strähne gleichmäßig erfolgt.

Die Beize der Dochte.

Da die Dochte trotz der Waschung noch Spuren von Verunreinigungen enthalten, wie Kalkseifen u. dgl., welche die Saugfähigkeit schon nach kurzem Brennen der Kerze beeinträchtigen würden, so imprägnierte bereits 1836 de Milly die Dochte mit Chemikalien, welche diese Verunreinigungen lösen oder in leicht schmelzbare Salze umwandeln. Die Dochte bleiben zwar dann mit diesen Salzen imprägniert, dieselben schmelzen aber beim Brennen der Kerze an der Spitze des Dochts zu einer lose hängenden Perle zusammen, da sie vom Dochte in flüssigem Zustande, ebenso wie die Kerzenmasse, bis in die Spitze gesaugt werden. Die Imprägnierung der Dochte mit anorganischen Stoffen wird als „Beizung" bezeichnet.

Imprägnierlösungen.

De Milly[1]) legte die Dochte anfangs 3 Stunden lang in eine Beize, die aus einer Lösung von 2% Borsäure in destilliertem Wasser bestand, rang sie aus und trocknete sie in einem Ofen.

Cambacères tauchte die Dochte in verdünnte Schwefelsäure; de Milly legte später die Dochte 3 Stunden lang in eine kochende Lösung von:

1500 g Borsäure,
15 g Schwefelsäure,
50 l destilliertes Wasser.

Eine andere Beizvorschrift ist:

1500 g Borsäure,
500 g schwefelsaures Ammon,
100 l destilliertes Wasser.

In manchen deutschen Fabriken[2]) werden folgende Beizen verwendet:

Borsäure . . . . 4,5 g,
schwefelsaures Ammon . 18,6 g,

oder:

phosphorsaures Ammon . 10 g,
schwefelsaures Ammon . 20 g

je pro 1 l Wasser. Die Dochte bleiben 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Lösung liegen.

Am besten haben sich die Beizen bewährt, welche aus Schwefelsäure, Borsäure und phosphorsaurem Ammon, gelöst in destilliertem Wasser, bestehen, da bei richtiger Zusammensetzung die mit denselben gebeizten Dochte sowohl in reinen Paraffin- und Stearin-, wie auch in Kompositionskerzen tadellos brennen[3]).

Für die Wahl der Zusammensetzung der zum Dochtbeizen verwendeten Flüssigkeiten ist nach Möglichkeit das Material der Kerze zu berücksichtigen[4]), besonders wirkt bei Kompositionskerzen eine Verschiebung des Verhältnisses von Stearin zu Paraffin auf den Effekt der Beize ein. In Betrieben, in welchen auf denselben Gießmaschinen die verschiedensten Kerzenqualitäten hergestellt werden müssen, ist es jedoch manchmal unerwünscht, jedesmal die Dochte auszuwechseln, weshalb man in diesem Falle bestrebt sein muß, eine für alle Qualitäten brauchbare Beize herzustellen.

Als gute Beize für reine Stearinkerzen (Kerzengewicht 62,5 g, Docht 54fädig) empfiehlt Scheiner[5]) eine Zusammenstellung von

300 g Borsäure,
200 g Ammonphosphat,
200 g Ammonsulfat,
200 g Schwefelsäure 66° Bé in 25 l destilliertem Wasser gelöst.

Die angegebenen Chemikalienmengen sind für 5 kg Dochte berechnet.

Das Mengenverhältnis der angewendeten starken Mineralsäure zu der verwendeten Borsäure + Ammonsalze ist von bedeutendem Einfluß auf ein gutes Brennen der Kerze. Bei Stearin fand Scheiner das Verhältnis 2:7 günstig, bei Paraffin (+10% Stearin) 1 : 2.

Es ist zweckmäßig[6]), die Dochte für reine Paraffinkerzen schwächer zu präparieren als für Kompositionskerzen, und eventuell ihre Verbrennlichkeit durch Beize mit Schwefelsäure zu erhöhen. Als reiner Kohlenwasserstoff verbraucht das Paraffin mehr Sauerstoff als das Stearin, die Paraffinkerzenflamme läßt daher infolge ihres höheren Sauerstoffverbrauchs weniger Sauerstoff zum Docht gelangen, der so weniger abbrennt und besonders bei starker Präparierung zum Rußen der Flamme führt. Umgekehrt brennen schwach präparierte Kompositionskerzendochte zu rasch ab und die Kerze beginnt dann abzulaufen.

---

1) Marazza-Mangold, Die Stearinindustrie, S. 93. — 2) Ibid., S. 94. — 3) Vgl. Scheiner, Seifenfabrikant 1894, 14, 1; referiert in Fischers Jahresbericht 1894, 40, 1080. — 4) Blunck (Chem.-techn. Industrie 1919, Heft 44) gibt folgende Beizlösung an: 7 g Borsäure, 2 g chlorsaures Kalium, 10 g Brennspiritus, 2 Tropfen Schwefelsäure, 5 g Ammoniumsulfat auf 1 l Wasser. — 5) Scheiner a. a. O. — 6) Vgl. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie, S. 83. Halle 1906.

Für Paraffinkerzendocht dient z. B. eine Beize aus:

0,35 Tl. Ammonphosphat,
0,35 „ Schwefelsäure,
100 „ Wasser;

für Kompositionskerzen aus:

0,64 Tl. Ammonphosphat,
0,64 „ Ammonsulfat,
0,64 „ Borsäure,
100 „ Wasser.

Der Docht soll in der fünffachen Menge Beizflüssigkeit gekocht werden. Der Zusatz von salpetersaurem Ammon ist zu verwerfen, weil er die Dochte hygroskopisch macht und infolge vorzeitiger Zersetzung in der Flamme wirkungslos ist.

Wirkungsweise der Beizenbestandteile.

Die Wirkungsweise der einzelnen Bestandteile der Beize ist noch nicht ganz aufgeklärt. Die Schwefelsäure entfernt nicht nur unlösliche anorganische Salze, sondern lockert auch das Gefüge des Dochts, wodurch seine Saugfähigkeit verbessert wird. Bei zu langer Einwirkung macht die Säure den Docht aber so mürbe, daß er auf der Gießmaschine reißt; deshalb muß für jede Garnstärke eine bestimmte Konzentration der Schwefelsäure, und bei gleichbleibender Garnnummer und Säuremenge eine bestimmte Temperatur und Einwirkungsdauer eingehalten werden.

Die Borsäure und das phosphorsaure Ammon bewirken, daß beim Verlöschen sich der Docht mit einer rasch erstarrenden Schicht geschmolzener Salze bedeckt, welche die noch heiße Spitze von der Luft abschließt. Das „Nachglimmen" wird auf diese Weise unterdrückt und das Nachsaugen von frischer Kerzenmasse in den Docht und die Zersetzung derselben am heißen Dochte verhindert. Der durch unvollkommene Verbrennung von Kerzenmasse hervorgerufene üble Geruch wird demnach vermieden.

Ein Zusatz von zu großen Mengen dieser Bestandteile zur Beize zeitigt jedoch einen anderen Fehler, der hauptsächlich zu Beginn einer Brennperiode auftritt, häufig aber auch während der ganzen Brenndauer der Kerze zu beobachten ist: das sog. „Füllen" der Kerze. Bekanntlich soll die Masse einer richtig brennenden Kerze unterhalb der Flamme einen feuchten Napf bilden, in welchem aber keine Flüssigkeit vorhanden sein darf. Ein zu hoher Prozentsatz Borsäure und Phosphat in der Beizlösung imprägniert den Docht mit diesen Stoffen so stark, daß seine Saugfähigkeit leidet. Der brennende Docht kann dann nicht die ganze Menge der geschmolzenen Fettsäure aufsaugen, der Napf füllt sich infolgedessen mit flüssiger Masse, diese bildet schließlich eine Kuppe und fließt längs der Kerze ab. Hierdurch werden die Leuchter verunreinigt, und ein Teil der Kerzenmasse geht für die Lichterzeugung verloren.

Das phosphorsaure Ammon soll noch außerdem das Rauchen der Kerze verhindern oder zumindest einschränken, wodurch das Licht der Kerze weißer und heller wird.

Außer den genannten Faktoren ist bei der Zusammensetzung der Beize noch folgendes zu beachten:

Je höher die Konzentration der Beize, ein desto größerer Prozentsatz ihrer Bestandteile wird vom Dochte aufgenommen. Borsäure und phosphorsaures Ammon wirken auf das Gefüge der Faser selbst nicht ein, es wird nur eine bestimmte Menge der Flüssigkeit aufgesaugt, deren Salzgehalt natürlich mit der Konzentration steigt. Dagegen wirkt die Schwefelsäure auf die Faser; sie verdunstet beim

Trocknen der Dochte nicht, bleibt vielmehr im Docht adsorbiert und wirkt auf die Faser noch weiter ein. Deshalb werden auch gut imprägnierte Dochte nach zu langer Lagerzeit minderwertig, da sie an Saugkraft durch die faserschwächende Nachwirkung der in ihr enthaltenen Schwefelsäure allmählich einbüßen. Länger als 3 Monate soll ein gebeizter Docht nicht lagern; darum muß die Einteilung des Beizbetriebs so erfolgen, daß der Vorrat an gebeizter Ware längstens innerhalb dieses Zeitraums aufgebraucht werden kann. Aus diesem Grunde beizen auch kleinere Betriebe die Dochte selbst, da der Bezug fertig gebeizter Dochte keine Gewähr hinsichtlich des Alters der Ware bietet. Ein weiterer Nachteil des Bezuges von fertig gebeizten Dochten fremder Firmen liegt darin, daß beim Transport infolge etwaiger Verletzung der Verpackungen, besonders wenn die Dochte noch einer Zollmanipulation unterzogen werden müssen, eine Verunreinigung derselben kaum zu vermeiden ist. Eine solche Verunreinigung kann aus dem gebeizten Dochte nicht mehr entfernt werden, da eine Waschung der imprägnierten Faser und darauffolgende nochmalige Imprägnierung undurchführbar ist.

Ausführung der Beize.

Für jede Garnnummer ist die Zusammensetzung der Beize eine andere, auch muß, je nach der Temperatur, bei welcher gebeizt werden soll, die Konzentration der Lösung und das Verhältnis der Schwefelsäure zu den anderen Bestandteilen geändert werden, ebenso wie auch die notwendige Dauer der Beizung von der Temperatur abhängig ist.

Bei hoher Temperatur beizt man kürzere Zeit als bei gewöhnlicher. Da in der Hitze die Einwirkung der Beize auf die Dochte sehr rasch zu intensiv wird, weil die Schwefelsäure die Baumwollfaser stark angreift, und beim Kochen die Konzentration der Lösung sich ändert, so benutzt man am vorteilhaftesten eine solche Beizlösung, in welcher man bei gewöhnlicher Temperatur die Dochte längere Zeit belassen kann. Besonders wichtig ist dies in solchen Betrieben, welche große Mengen Docht in einer Charge beizen wollen. Eine Überschreitung der einzuhaltenden Zeit um einige Minuten ist ohne schädliche Wirkung, wenn die Zusammensetzung der Beizlösung darauf berechnet ist, daß die Dochte in derselben bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden verbleiben, wirkt aber dann äußerst ungünstig, wenn man bei Siedehitze nur etwa 10 bis 15 Minuten beizen soll. Bei großen Chargen erfordert nun das Einlegen und Entfernen der Dochte aus der Beize nicht immer die gleiche Zeitdauer, so daß die zuletzt herausgenommenen Dochte bei Verwendung schnellwirkender starker Beizen überbeizt sein können, während die zuerst aus der Beize entfernten gerade richtig oder gar zu wenig gebeizt sind.

Ein weiterer Vorteil kalter Beizlösungen besteht darin, daß sie lange Zeit immer wieder verwendet werden können, da sich ihre Konzentration nur sehr langsam und dann nur wenig ändert. Heiße Lösungen dürfen dagegen infolge der raschen Verdampfung nach einmaligem Gebrauche nicht wieder verwendet werden, weil sie bereits zu konzentriert geworden sind, und man die Beizdauer nicht noch weiter verkürzen kann.

Die Zusammensetzung der Beizlösung, die Arbeitstemperatur bei der Beizung und die Dauer der Einwirkung wird von allen Fabriken als strenges Geheimnis gehütet.

Die Beize der Dochte kann in einem Bottich vorgenommen werden, der ebenso gebaut ist wie der zur Wäsche der Dochte benutzte, der aber, wenigstens für die kalte Beize, keine Dampfschlange benötigt. Emaillierte Gefäße sind nicht zu empfehlen,

da auch die beste Emaille mit der Zeit durch die nicht unerhebliche Konzentration der Schwefelsäure leidet. Besser noch verwendet man einen flachen Holztrog, in welchem man die einzelnen Strähne auf Holzspreizen aufspannen kann. Hierbei muß aber eine Zerrung der Fasern durch zu große Spannweite unbedingt vermieden werden, da diese hierdurch reißen könnten. Außerdem verringert eine übermäßige Spannung die Aufnahmefähigkeit für die Beizlösung. Ferner muß auch sehr darauf geachtet werden, daß die ganze Strähne gleichmäßig von der Beizlösung bedeckt und benetzt wird. Um in letzterer Beziehung sicher zu gehen, empfiehlt es sich, die Dochte nach dem Einlegen in die Beize mit der Hand vorsichtig zu drücken. Dabei zieht man zweckmäßig einen Gummihandschuh über die Hand, um die Haut vor der reizenden Wirkung der Schwefelsäure, und die Lösung vor einer Verunreinigung durch die Hand zu schützen.

Ist die vorgeschriebene Beizzeit vorüber, so werden die Dochte aus dem Troge entfernt und in einer Zentrifuge mit Hartgummitrommel möglichst entwässert. In einer solchen werden Zerrungen der Faser bei der Entwässerung vermieden, und letztere erfolgt vollkommen gleichmäßig, während in einer Wringmaschine je nach der Zahl der Fäden, die übereinander unter die Walzen gelangen, die Entwässerung ungleichmäßig erfolgt; außerdem arbeitet die Zentrifuge viel rascher als eine Wringmaschine und bedarf nur einer Person zur Bedienung, während letztere mindestens zwei braucht, von denen die eine die Kurbel drehen, die andere die Dochte zubringen und abtragen muß. Durch Winden von Hand darf der Docht keinesfalls entwässert werden, da bei starkem Winden die Faser gezerrt und zerrissen, bei schwachem Winden aber zu wenig Flüssigkeit entfernt wird.

Nach dem Zentrifugieren werden die einzelnen Strähnen auf große Haspeln, wie sie zum Trocknen der gewaschenen Dochte benutzt werden, aufgehängt und bei 30 bis 35° C getrocknet. Hierbei müssen die Haspeln dauernd in rascher Rotation gehalten werden, da sich sonst die in den Dochten enthaltene Flüssigkeit am unteren Ende der Strähne ansammelt. Dieses würde dann nicht nur viel schwerer trocknen als der übrige Teil derselben, sondern auch infolge der bereits obenerwähnten Nachwirkung der Schwefelsäure zu stark angegriffen werden.

Sind die Dochte trocken, so werden sie auf niedrigen, mit schwarzer Wachsleinwand überzogenen Tischen sorgfältig nachgesehen, um Knoten zu lösen und anhängende Fäden zu entfernen. In manchen Betrieben werden die Dochte auch noch rasch durch eine Bunsenflamme gezogen, um die kleinen hervorstehenden Fasern wegzubrennen (Flambage); dies ist aber nicht unbedingt nötig.

Lagern und Spulen der Dochte.

Nach dem Aussuchen werden die Strähnen auf Lager genommen, wo sie mindestens 2 bis 3 Tage verbleiben sollen, um „auszureifen". Dann werden sie mittels Maschinen auf die Spulen für die Gießerei gespult.

Die Fig. 106 zeigt eine Spulmaschine der Firma Reinhold Wünschmann in Leipzig-Lindenau. Zur gleichmäßigen Führung des Dochts über die Spule muß derselbe mit der Hand hin- und hergeführt werden.

Eine wesentliche Verbesserung gegenüber dieser Maschine zeigt Fig. 107. Diese stellt eine nach Art der Nähmaschinen gebaute Spulmaschine für Fußbetrieb dar. Rechts seitwärts ist die durch ein Zahnradgetriebe, Gleitrolle und Gegengewicht betätigte automatische Fadenführung angebracht, so daß die Hände mit dem Dochte nicht in Berührung kommen. Die Spannweite der Haspel ist verstellbar, um auch Strähne verschiedener Spannweite auf dieselben aufziehen zu können.

Eine von Johann Greiner in Wien gebaute Maschine besitzt einen zusammenklappbaren Haspel zum Aufspannen der Strähne, der sich je nach der Weite der Strähne verstellen läßt, und eine Fadenführung, welche nicht automatisch funktioniert, sondern mit der Hand durch Hin- und Herführen längs der Spule betätigt wird. Eine Berührung des Dochts mit der Hand erübrigt sich auch bei dieser Maschine vollkommen.

Bei all diesen Maschinen wird die aus Holz oder Weißblech hergestellte hohle Spule auf einen konischen Dorn festgesteckt. Die Fadenführung bzw. die Hand besorgt die gleichmäßige Verteilung des Dochts auf der Spule.

Beim Spulen darf der Docht nicht zu sehr gespannt werden, da sonst die Fasern reißen können, oder aber der Docht in der Gießmaschine sich nicht abspulen läßt, was zu Störungen des Gießbetriebes führen kann.

Bei der Dochtbehandlung ist sehr streng auf sorgfältigste Arbeit und peinlichste Sauberkeit zu sehen, da die geringsten Unregelmäßigkeiten die unange-

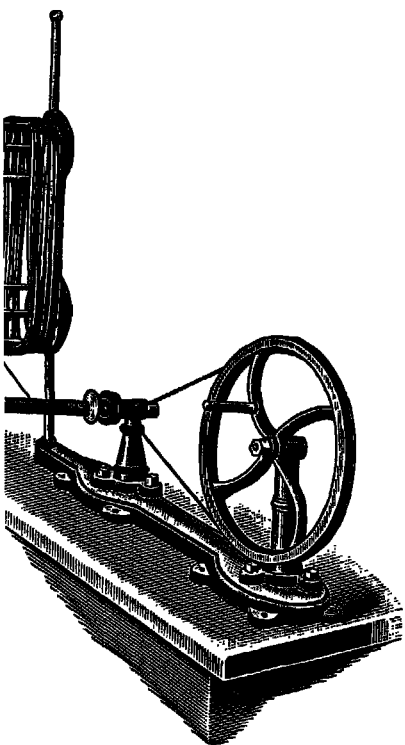



Fig. 106. Dochtspulmaschine für Handbetrieb.

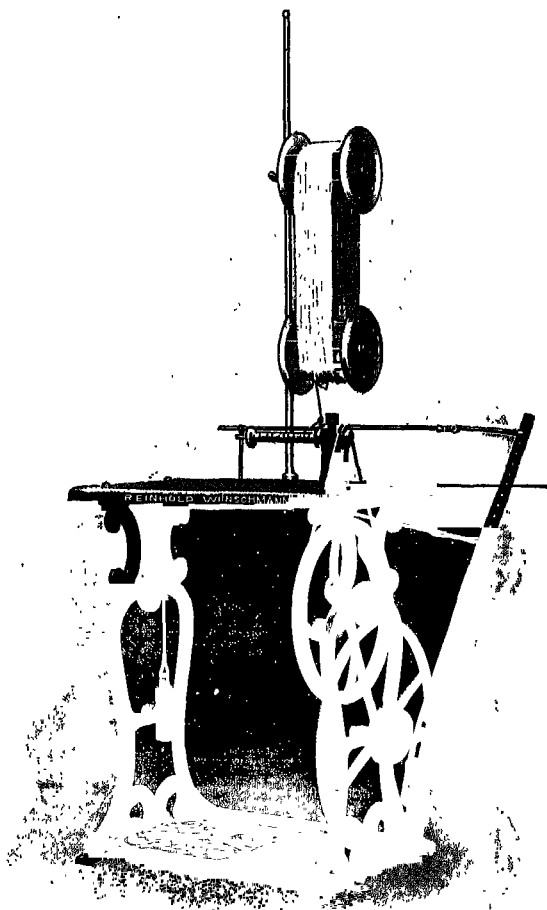



Fig. 107. Dochtspulmaschine für Fußbetrieb mit automatischer Fadenführung.

ıehmsten Anstände bei den fertigen Kerzen zeitigen können. Rosauer hatte in :iner Fabrik die Beobachtung gemacht, daß bestimmte Kerzen schlecht brannten, vährend andere, aus dem gleichen Material und denselben Dochten hergestellte, ehlerlos brannten. Schließlich stellte es sich heraus, daß die Spulerin, welche die ;ebeizten Dochte auf einer Handspulmaschine spulte, an Handschweiß litt. Dem Aädchen wurde deshalb diese Arbeit abgenommen, und alsbald war der Brennfehler

auch behoben. Dieses Beispiel zeigt, welche Reinlichkeit und Sorgfalt bei der Dochtbehandlung erforderlich ist. Es muß deshalb auch in der Abteilung für Dochte für besonders zahlreiche Waschgelegenheit, reinliche Kleidung — weiße Schürzen — und sowohl bei den beschäftigten Männern, als besonders bei den Frauen für waschbare Kopfbedeckungen gesorgt werden. Auch müssen alle Materialien in geschlossenen Behältern aufbewahrt und die Maschinen peinlich rein gehalten werden.

Dochte für Nachtlichte.

Da die Nachtlichte zumeist mit der Hand vergossen werden, so müssen die Dochte für dieselben durch gewisse Zusätze steif gemacht werden, damit sie in den Nachtlichtformen nicht umfallen oder schief stehen, was bei weichen Dochten und beim Abbrennen der Nachtlichte, wenn dieselben stark heruntergebrannt sind, sonst der Fall wäre. Das Steifmachen dieser Dochte geschieht am einfachsten, indem man dieselben mit hochschmelzendem Paraffin, Ceresin, Carnauba- oder Montanwachs imprägniert. Auch durch Imprägnierung mit einer 10proz. hellen Schellacklösung in Alkohol erzielt man gute Resultate. Eine ganz sonderbare Dochtart für Nachtlichte benützt die große nordamerikanische Kerzenfabrik Will & Baumer; diese Dochte für Nachtlichte sind tatsächlich unübertroffen in der Qualität. Die Firma läßt im Sommer grüne Binsen, wie dieselben an Fluß- und Seeufern wachsen, sammeln und dieselben in kleine Zylinder von der Länge der Nachtlichtdochte schneiden. Diese kleinen Zylinder werden dann mit scharfen Messern in kleine Stäbchen gespalten, derart, daß 1 bis 2 mm breite Stückchen entstehen, die an einer Seite das grüne Stückchen der Binsenrinde besitzen müssen, an der anderen Seite etwas Binsenmark anhaftend haben. Diese Stäbchen werden getrocknet und in diesem Zustande als Dochte für Nachtlichte verwendet. Sie brennen mit kleiner, heller, nicht rußender Flamme, kohlen nicht und biegen sich in der Richtung des Rindenstückchens in die gewünschte Häkchenform. Das Arbeiten mit derartigen Dochten ist in Europa fast nicht bekannt.

2. Die Formung der Kerzen.

Das in der Klärung vorbereitete Material wird durch offene Rinnen oder auch durch geschlossene Rohre in den in möglichster Nähe befindlichen Gießsaal geleitet. Daselbst wird die Abkühlung, Schönung und Formung des Kerzenmaterials vorgenommen.

Gezogene Kerzen[1]).

In früheren Zeiten wurden die Kerzen gezogen, d. h. man befestigte eine Anzahl Dochte von entsprechender Länge an einer Stange, tauchte dieselben in die heiße flüssige Kerzenmasse und zog die Dochte dann wieder heraus; hierbei blieb ein Teil der Masse am Docht haften. Dies wurde so oft wiederholt, bis die Kerze die durch eine Schablone gezogen wurde, die passende Stärke erreichte. Späterhin wurden die Kerzen mit Hilfe von Maschinen[1]) gezogen, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten. Heute werden jedoch nur noch Wachs- und Wachskompositionskerzen gezogen, alle anderen gegossen.

Gezogene Kerzen sind sofort an der eigenartigen, aus konzentrischen Ringen bestehenden Struktur der Bruchfläche zu erkennen, während gegossene Kerzen eine vollkommen gleichmäßige, mehr oder weniger fein krystallinische Bruchfläche haben. Die inhomogene Struktur der gezogenen Kerzen wird durch das wiederholte Eintauchen erzeugt[2]).

---

1) Vgl. auch das Kapitel „Die Fabrikation von gezogenen Wachskerzen". — 2) Verfahren neueren Datums sind die folgenden: Fritz Hitz (Herstellung von Kerzen D.R.P. 391455 v. 25. III. 1922). Die in bekannter Weise durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in die geschmolzene Masse auf die gewünschte Stärke gebrachten Kerzen werden durch eine unmittelbar am Eintauchbehälter [illegible]

Das Übergießen der Dochte mit einem Schöpflöffel, das noch langwieriger ist, als die obenbeschriebene Arbeitsmethode, aber erlaubt, auf einmal größere Mengen auf den Docht aufzutragen, weil die Masse dicker gerührt sein kann, ist für einen modernen Großbetrieb ein viel zu umständliches, langsames und teures Verfahren.

Das Formen der Kerzen auf kaltem Wege geschieht nach L. Vidor (D.R.P. 395379) dadurch, daß man Paraffin, Ceresin oder Wachsarten feingeschnitten in kaltem Zustande in Formen preßt. Die Kerzen sind äußerlich nicht glasartig wie die durch Gießen hergestellten.

Abkühlung des Stearins in Rührwerken.

Für Stearin ist das Ziehen der Kerzen besonders unzweckmäßig, weil die Krystallisationserscheinungen des Stearins die Kerzen fleckig und unansehnlich machen. Die Ausbildung größerer Krystalle beim Abkühlen der Kerze wirkt aber auch bei dem weiter unten beschriebenen Gießen der Kerzen äußerst unvorteilhaft. Deshalb versuchte man, die durch die Krystallisation bedingten Störungen zu verhindern. Anfangs setzte man arsenige Säure zu (de Milly), was sich jedoch sehr bald infolge der Giftwirkung des Zusatzes von selbst verbot. Ein hinreichender Zusatz von Wachs vermag wohl die Krystallisation zu hemmen, ebenso ein größerer Zusatz des billigeren Paraffins. Schon ziemlich früh wurde jedoch eine Behandlungsweise der Kerzenmasse gefunden, welche, unter Vermeidung fremder Zusätze, die Krystallisation zwar nicht aufhebt, aber so weit stört, daß sie nicht mehr hinderlich ist. Durch möglichst rasche Abkühlung unter starkem Rühren bilden sich die Krystalle nämlich nur klein aus, so daß sie nicht mehr das Aussehen der Kerzen beeinträchtigen können. Dies gelingt sehr gut, wenn man Stücke kalter Masse in das heiße flüssige Stearin einträgt, die so geschmolzen werden und die übrige Masse abkühlen. Man rührt so lange, bis der ganze Inhalt des Rührgefäßes milchig getrübt ist.

An Stelle der anfangs benutzten langen, ruderförmigen Holzspatel, mit denen man bei grober Krystallisation nicht genügend rasch und intensiv rühren konnte, verwendet man schon seit längerer Zeit Maschinen. Morâne jeune baut ein aus einem um seine Längsachse kippbaren, liegenden Zylinder aus Zinkblech bestehendes Rührwerk mit senkrechten Mischflügeln. Da die Flügel aus der Masse herausragen und oben beim Wiedereintauchen auf dieselbe aufschlagen, so verspritzt die Masse, wenn der Rührer rasch rotiert, was bei grob krystallinischem Stearin notwendig ist.

Paraffinhaltige Massen neigen außerdem zur Schaumbildung beim Abkühlen, die durch das Aufschlagen der Flügel, welche natürlich immer ein wenig Luft in die Masse einbringen, noch mehr begünstigt wird. Kerzen aus diesem schaumigen Material zeigen an der Oberfläche Vertiefungen oder bestehen sogar stellenweise nur aus erstarrtem Schaum, so daß man sie mit der Hand vollkommen zerreiben kann. Auf diese Weise entsteht natürlich viel Abfall.

Viel besser als liegende haben sich stehende Rührwerke bewährt, die außerdem viel billiger sind.

Man verwendet hierzu am besten Bottiche aus den in der Stearinindustrie für alle Gefäße üblichen Holzarten, die man zweckmäßig auskleidet. Am oberen Rande des

---

und verschiebbare sowie beheizte Durchziehvorrichtung hindurchgezogen, um eine gleichmäßige Stärke und glatte Oberfläche der Kerzen zu erzielen. Das bisher übliche Rollen auf glatter Unterlage mit Brett erübrigt sich. — Burian (D.R.P. 399245 und Schweizer Patent 108497 v. 13. XI. 1923, Herstellung von Kerzen). Ein endloser Docht wird verschiedene Male durch ein Bad mit Kerzenmasse und durch ein Kaliber hindurchgeführt, wobei die Größe des Kalibers jedesmal vergrößert wird, wenn der Docht in seiner ganzen Länge das Kaliber passiert hat, bis die Kerze die gewünschte Dicke aufweist. — Siehe auch D.R.P. 468421, ein Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen bzw. zum Ziehen von Kerzen. (Chem. Fabrik 1928, S. 731.)

Bottichs wird ein tiefer und breiter Schnabel ausgesägt. Der Bottich steht erhöht und ist oberhalb seiner horizontalen Mittelachse kippbar aufgehängt. Der Rührer selbst besteht aus einem verzinnten Kupferrohre als Welle, welche im Boden des Gefäßes in einer Büchse geführt wird. Die zweite Führung der Welle ist im Deckel. Über diesem ist das Rohr flachgedrückt, greift in eine Gabel ein und wird mit dieser durch einen Splint fest verbunden. Die Gabel setzt sich in eine Welle fort, welche entweder direkt durch horizontalen Riemenantrieb oder durch eine Kegelradübersetzung mittels vertikaler Riemen betrieben wird. An der Rührwelle sind drei bis vier durchlochte Mischflügel in verschiedener Höhe angebracht, welche die Form eines Trapezes besitzen, dessen kurze Parallelseite an der Welle befestigt ist.

Ist die Masse genügend gerührt, so wird der Rührer abgestellt, der Splint entfernt und der Bottich mittels der Handhabe gekippt und entleert, um dann in die Ruhestellung zurückgebracht und wieder gefüllt zu werden.

Diesen Verfahren haftet der Fehler an, daß man zur Erreichung einer raschen Abkühlung feste Stücke (Abkühlstücke) in die Masse eintragen muß, wodurch bisweilen kleine Betriebsstörungen vorkommen.

Aufschmelzkasten für Kerzenabfälle.

Rosauer[1]) beschreibt einen, vermutlich von Engelhardt in Paris herrührenden, sehr einfachen Apparat, durch welchen die Herstellung von Abkühlstücken erübrigt und eine ganz bedeutende Verbesserung in der Aufarbeitung der Abfälle herbeigeführt wird, die gewöhnlich bis zu 50% der Produktion betragen. Bisher mußte man die Abfälle bis zur Vorbereitung der Massen für den folgenden Tag liegen lassen, sie dann über Schwefelsäure aufschmelzen und den neuen Massen vor dem Kochen zusetzen. Dieses wiederholte Schmelzen und Kochen macht aber die Masse gelb, so daß sie immer nur für die nächst niedrigere Sorte verbraucht werden kann.

Der erwähnte Apparat beseitigt den überwiegenden Teil dieser Unannehmlichkeiten in einfacher Weise. Rosauer nennt ihn „Aufschmelzkasten für dochthaltiges Material"; der Kasten wird so oberhalb des Rührwerkes aufgestellt, daß sein Überlauf in dasselbe mündet, und mit den Abfällen der Gieß- und der Adjustiermaschinen gefüllt. Die aus der Klärung kommende heiße Masse fließt in diesen Apparat ein, gibt ihre überflüssige Wärme an die Abfälle ab, wobei diese schmelzen und sie selbst abgekühlt wird, und fließt am anderen Ende des Kastens durch einen Überlauf in das Rührwerk, wobei sie bereits so abgekühlt ist, daß schon durch kurzes Rühren die entsprechende Gießtemperatur erreicht wird.

Der Apparat wird aus Holz hergestellt und ausgekleidet. Um Verunreinigung der Kerzenmasse durch Dochtreste aus den Abfällen zu verhindern, passiert die flüssige Masse ein System von drei bis vier feinmaschigen, herausnehmbaren Sieben, deren Lochdurchmesser von Sieb zu Sieb gegen den Auslauf zu abnimmt, damit auch die feinsten Fasern mit Sicherheit zurückgehalten werden. Am Boden des Apparates liegt eine Dampf- oder Heißwasserschlange, welche den Zweck hat, bei bereits abgekühlter Masse alle Abfälle aufzuschmelzen, oder bei paraffinhaltigen Massen, trotz der Verarbeitung aller im Laufe des Betriebstages entstehenden Abfälle, die Masse noch entsprechend warm zu erhalten. Zweckmäßig wird die Schlange mit einer gelochten Zinkplatte bedeckt, damit die Abfälle, besonders aber die Dochtreste, nicht mit der heißen Schlange in dauernde Berührung kommen können, wodurch die Farbe der Kerzenmasse leiden würde. Bei richtiger Regelung der Heizung des Apparates erreicht man gerade die entsprechende Gießtemperatur und die vollkommene Aufarbeitung aller vorhandenen Abfälle. Für jedes Rührwerk ist ein eigener Aufschmelzkasten nötig.

Mißfarbige Abfälle können bei 90° mit 0,3 Prozent Lucidol (Benzoylsuperoxyd) oder mit Bichromat und Salzsäure, welcher etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, gebleicht werden[2]).

---

1) Rosauer, Fette und Öle 1909, 1, Nr. 2, 6, 9. 2) Seifenfabrikant 1911, 31, 5[illegible]

Das Schönen des Stearins.

Die Kerzenmassen sind selten so tadellos weiß, daß sie ohne Schönung auf weiße Kerzen verarbeitet werden können; gewöhnlich behält die Masse einen gelblichen Stich, besonders wenn noch minderwertige Qualitäten Paraffin oder Paraffinschuppen mit verarbeitet werden. Die früher bei Stearinkerzen angewendete Sonnenbleiche ist bei Paraffinkerzen nicht möglich, weil sie durch direktes Sonnenlicht sehr rasch gelb und durch die Sonnenwärme weich werden.

Zur Kompensation des gelben Stiches verwendet man heute allgemein eine Gegenfarbe zu dem Gelb der Masse. Dem Farbton nach würde sich hierzu am besten Ultramarinblau eignen, wenn dieses in Fett löslich wäre; das bloße Anreiben dieses Farbstoffes in einer Farbenreibmaschine mit Cocosöl hat sich nicht bewährt, da das Öl in den warmen Arbeitssälen schmilzt, und der Farbstoff sich absetzt. Statt Ultramarinblau verwendet man das sowohl in Wasser oder Alkohol, als auch in Fett lösliche Methylviolett. Ein allzu ausgiebiger Gebrauch dieses Farbstoffes soll aber vermieden werden, da methylvioletthaltige Kerzen im auffallenden Lichte zwar weiß, im durchfallenden aber rot aussehen. Ferner sieht der Teil einer so geschönten Kerze, der sich etwa 2 cm unter der Flamme befindet, beim Brennen ganz schwarz aus, während er bei der ungefärbten oder nur ganz schwach geschönten Kerze transparent bleibt. Bei längerem Lagern bleicht das Blau des Farbstoffs zum größten Teile aus und das rötliche Aussehen der Kerze wirkt dann häßlich.

Viel bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man das Schönen mit Alkaliblau 5 B vornimmt. Man muß dies jedoch vorher in Alkohol lösen und hierauf die alkoholische Lösung mit flüssigem Stearin vermischen und sich einen sog. Mutterfarbstoff herstellen, von welchem man dann jeweilig dem Stearin soviel zusetzt als notwendig ist. Man setzt dem flüssigen Stearin vorsichtig den Farbstoff zu und beobachtet, indem man tüchtig umrührt, bis ein Umschlag des gelblichen Stiches in das Grünliche eintritt. Dies ist ein Zeichen, daß genügend Schönungsmittel zugesetzt wurde.

Bei der Verwendung von Farbstoffen muß man demnach sehr vorsichtig sein. Das beste Mittel, schöne Kerzen herzustellen, bleibt immer ein gutes Stearin und eine nur beschränkte Verwendung der Schönungsmittel.

Die Kerzengießmaschinen.

Als man vom Ziehen der Kerzen zum Gießen überging, verwendete man anfangs Handformen aus Zinnguß. Diese erhielten oben eine konische Erweiterung, die den Zweck hatte, einen als Vorrat dienenden Teil der Masse aufzunehmen, welches beim Abkühlen der Kerze in die Form nachgesaugt wurde. Beim Abkühlen zieht sich nämlich die in der Hitze die Form völlig ausfüllende Masse zusammen, wodurch Löcher am Fuße der Kerze entständen, wenn nicht die 10 bis 15% betragende Schwindung durch Nachfließen von Masse ausgeglichen würde. Die Dochte wurden mit Hilfe langer Nadeln eingeführt und oberhalb des Eingußtrichters durch eine eigene Zentriervorrichtung festgehalten. Vor dem Einguß wurden die Formen in einem Ofen angewärmt, bis sie etwas wärmer als die Masse waren. Dies hatte den Zweck, ein Rauh- oder Löcherigwerden der Kerzen auf der Oberfläche und das Anhaften an den Formen zu verhindern.

Cahouet[1]) vereinigte (Ende der 1840er Jahre) als erster die Handformen in einem Kasten und stellte so die erste Gießmaschine mit einem gemeinsamen

1) Cahouet, Fischers Jahresbericht 1881, 27, 997.

Gießkopfe her. Die Formen waren in dem Kasten eingeschraubt und trugen unten einen Messinghahn, der gleichzeitig zum Festhalten und Abschneiden der Dochte diente. Die Maschine hatte 16 bis 30 Formen, wurde in einem Ofen angewärmt und nach dem Einguß an freier Luft der Kühlung überlassen.

Newton[1]) konstruierte die erste Gießmaschine, die, ohne vom Platze bewegt zu werden, angewärmt und abgekühlt werden konnte. Außerdem konnte darin der Guß gleich nach Entfernung der Kerzen des vorhergehenden Gusses gemacht werden.

Nach den genannten Konstrukteuren haben sich eine ganze Reihe von Maschinenfabriken und Kerzenfabrikanten mit der Konstruktion von Gießmaschinen beschäftigt, von denen nur die folgenden hervorgehoben werden sollen: Fournier in Frankreich, Wünschmann in Deutschland, Greiner in Österreich, Cowles in England[2]).

Trotz der Verschiedenheit mancher Details beruhen doch alle heutigen Maschinen auf dem gleichen Prinzip.

Die Maschine besteht aus einem rechteckigen, gußeisernen Kasten, der für größere Kerzen aus zwei oder mehreren abgedichteten Teilen zusammengestellt und durch Schrauben zusammengehalten wird.

An der einen Schmalseite befindet sich unten der Eintritt für **Dampf** bzw. **heißes Wasser** und der für **kaltes Wasser**, welche durch ein gemeinsames Gabelrohr gleichmäßig in der ganzen Maschine verteilt werden.

An der vorderen Längsseite, an dem den Eintrittsventilen entgegengesetzten Ende, ist ein Überlauf für das Wasser angebracht, welcher dieses in die Kanalisation abführt. Häufig ist dieser Überlauf noch durch einen Lüftungshahn gesichert. Unterhalb desselben befindet sich bisweilen noch ein Ablaßhahn, um die Maschine vollkommen entleeren zu können. Unten an den beiden Schmalseiten wird durch einen Verschluß je eine Klappe festgehalten, welche zur Reinigung des Innenraumes der Maschine dient.

An der den Eintrittsventilen gegenüberliegenden Schmalseite der Maschine befindet sich die **Aushebevorrichtung** für die fertigen Kerzen, welche bei den älteren Maschinen aus einer Zahnstange besteht, in die ein Zahnrad eingreift. Durch Drehung einer Kurbel wird das Zahnrad gedreht und die Zahnstange gehoben. Mit letzterer fest verbunden sind die sog. **Pistons**, die die Kerzen aus der Form nach aufwärts schieben. Bei den neueren Konstruktionen besteht die Aushebevorrichtung aus zwei Spindeln mit Flachgewinden und den passenden Nebenteilen, die innerhalb des Untergestells liegen. Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß sie viel leichter zu betätigen ist und keine eigene Sperrvorrichtung braucht, da der Pistonträger in jeder Höhe stehenbleibt. Der Antrieb erfolgt gleichfalls durch eine Kurbel.

Oben auf der Maschine befindet sich der für alle Kerzenformen gemeinsame **Einguß** für das Kerzenmaterial, gebildet durch Verlängerung der Seitenwände, und über demselben die **Vorrichtung zur Aufnahme der fertigen Kerzen,** welche ebenso viele Ausschnitte besitzt wie Kerzenmodelle in der Maschine sind.

Im unteren Teile des Gestelles ist ein rechteckiger **Dochtkasten** aus Holz untergebracht, der an der Rückwand Dorne zur Aufnahme der Dochtspulen trägt, und zwar für jede Kerzenform eine besondere Spule. Der Deckel des Kastens ist gelocht, um die Dochte durch denselben in die Formen führen zu können. Die Vorderwand und der Deckel sind aufklappbar, um bequem neue Spulen einsetzen und die leeren entfernen zu können; während des Gießens bleibt der Dochtkasten geschlossen, um die Dochte vor Staub und anderen Verunreinigungen zu schützen.

Bei den Maschinen französischer Konstruktion fehlt der Dochtkasten. Statt dessen trägt die Maschine unten eine Platte, an welcher die Dorne für die Dochtspulen angebracht sind. Zum Schutze gegen Verunreinigungen ist jede Spule mit einer Kapsel versehen. Dieser Einrichtung sind die Dochtkasten vorzuziehen, da sie besseren Schutz gegen Verunreinigung gewähren.

---

1) Newton, Wagners Jahresbericht 1861, **7**, 648. — 2) Eine zusammenfassende Geschichte der Kerzengießmaschinen findet sich in Fischers Jahresbericht 1881, **27**, 997 bis 1000. Über ältere Maschinenmodelle vgl. Wagners Jahresbericht 1864, **10**, 648 und 1865, **11**, 706 bzw. 708. Eine kontinuierlich arbeitende Kerzengießmaschine mit automatischem Betrieb beschreibt das D.R.P. 253048 von Dresco (Seifens.-Ztg. 1913, 502).

Die **Formen**, je nach ihrem Durchmesser und der Größe der Maschine 80 bis 400 an der Zahl, sind aus einer Legierung von Zinn, Blei, Kupfer, Wismut und Antimon hergestellt. Reinhold Wünschmann stellt seine Legierung ohne Blei her.

In neuerer Zeit hat man versucht, die Kerzenformen auch aus anderen Metallen herzustellen. — Am besten bewährten sich noch die Formen aus Nickel oder stark vernickeltem Kupfer; man hat auch aus Kupferlegierung mit Nickel oder Wismut Formen hergestellt, die sich sehr gut bewährt haben sollen. — Der Hauptvorzug derartiger Formen wäre, daß sie widerstandsfähiger sind als die weichen Zinnlegierungen.

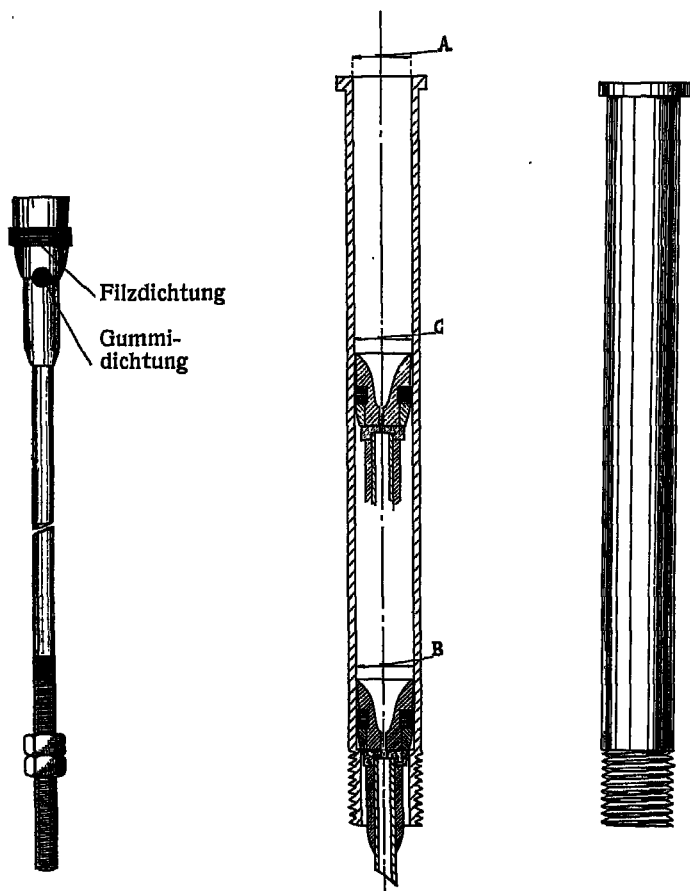



Fig. 108. Kerzenform von Reinhold Wünschmann in Leipzig-Plagwitz.

Die Firma Schüßler & Dirscherl, Klosterneuburg-Wien, hat ein Patent auf Nickelkerzenformen erhalten. Die „Patentnickelform" erfüllt alle vorher betonten Bedingungen und weist außerdem den Vorteil großer mechanischer Widerstandsfähigkeit auf. Die Form besteht aus einem aus Reinnickel auf galvanischem Wege hergestellten Rohr, welches mit einem ebenfalls galvanisch hergestellten Schutzrohr aus Kupfer umgeben ist. Auf dieses Doppelrohr wird evtl. noch Hartblei aufgegossen. Es ergibt sich so eine Form, die äußerlich von den bisher gebräuchlichen nicht abweicht, allen Bedingungen entspricht und sich im Preise wesentlich billiger stellt, schon infolge ihrer durch die Härte des Materials bedingten langen Lebensdauer. Auch der Herstellungspreis ist nicht so hoch wie der der Zinnbleiformen. — Formen aus Aluminium haben sich nicht bewährt, da dieselben sehr rasch rauh werden und die Kerze dann nicht aus der Form herausgeht.

Die Formen sind, wie aus Fig. 108 zu ersehen ist, schwach konisch und werden so in dem gußeisernen Kasten untergebracht, daß der engere Teil nach unten liegt. Diese Anordnung hat den Zweck, das Herausheben der Kerzen zu erleichtern. Die Formen sind etwas länger als der Kasten, besitzen oben einen Wulst, welcher in eine Vertiefung der Eingußplatte eben hineinpaßt, und am unteren Ende ein Schraubengewinde, das aus dem Kasten herausragt. Durch eine auf das Schraubengewinde passende Mutter wird ein Gummiring behufs Abdichtung an den Boden des Kastens gedrückt.

Man hat auch vorgeschlagen[1]), die Kerzenformen aus Porzellan oder Steingut herzustellen, die Dauer des Gusses soll dabei durch Wegfallen des Anwärmens der Formen abgekürzt werden, das Ausstoßen der Kerzen soll leichter vor sich gehen und die Kerzen selbst sollen schönen Glanz besitzen. Derartige Formen dürften ihrer Zerbrechlichkeit und ihres hohen Anschaffungspreises wegen kaum eine bedeutende Verwendung finden. Bei genügender Kontrolle der metallischen Kerzenformen und rechtzeitigem Auswechseln schadhaft gewordener läßt auch der Glanz der in Metallformen gegossenen Kerzen nichts zu wünschen übrig.

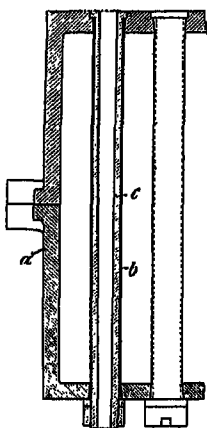



Fig. 109. Kerzenform von Eibich und Kuhn.

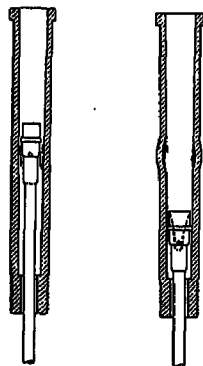



Fig. 110. Entstehung kröpfiger Kerzen.

Ein von den früheren Kerzenformen abweichendes Modell (Fig. 109) haben J. Eibich und E. Kuhn in Obersedlitz angegeben (D.R.P. 216970).

Bei den üblichen Kerzengießmaschinen haben die Formen unter dem direkten Einfluß von kaltem und warmem Wasser und der infolge der Verbindung mit Eisen eintretenden Elektrolyse zu leiden und unterliegen starker Abnutzung. Das Abdichten der Formen, besonders bei Ersatzformen, macht häufig Schwierigkeiten. Wird eine Form schadhaft, so kann das Wasser beim Ausheben der Kerzen in die Form eindringen und durchlaufen, verunreinigt die Dochte und macht sie teilweise unbrauchbar. Bevor man die schlechte Form austauschen kann, muß das im Formkasten befindliche Wasser abgelassen und der Spulenkasten herausgeschoben werden, da beim Herausstoßen der Form viel Schmutz zutage tritt, der den Docht verunreinigen könnte. Auch wird dabei öfters durch zu starkes Anziehen der Schrauben der Formkasten zerrissen.

Durch die Eibich-Kuhnsche Anordnung sollen diese Übelstände behoben werden. Zu diesem Zwecke setzt man an Stelle der Formen in den Formkasten Rohre ein (aus Messing, Aluminium od. dgl.)[2]). Das Abdichten geschieht am besten durch Einwalzen, bei schwachen Rohren genügt ein Andrücken mittels Rippendorn. Erst in diese Rohre werden die glatt zylindrischen Formen, welche gut anliegen, eingesetzt. Die Formen können bedeutend schwächer und daher auch billiger sein als Formen der üblichen Art,

1) D.R.P. 195702 v. 2. X. 1904 von V. Levy. Vgl. Seifens.-Ztg. 1908, 35, 666. — 2) Elektrolytische Korrosionen der Rohre scheinen, insofern diese Metalle mit dem Material des Formenkastens nicht identisch sind, auch hier nicht ausgeschlossen, wirken aber nicht auf die Form selbst schädigend ein.

sollen aber haltbarer sein, da sie durch die Rohre geschützt sind. Wenn sie infolge der schwachen Wände hin und wieder porös werden, so ist dies belanglos, da die Maschine durch die Rohre verdichtet ist. Die kostspieligen Gummidichtungen fallen ganz weg. Das Auswechseln der Formen ist einfach und sauber zu bewerkstelligen. Das Anwärmen und Abkühlen geht bei richtiger Konstruktion ebenso flott wie früher. Einige bei Georg Schicht A.-G. in Außig a. E. in Betrieb stehende Maschinen der beschriebenen Art sollen sich bewähren. Auch für große Kirchenkerzengießmaschinen, bei welchen die großen, teueren Formen mehr beansprucht und daher noch früher abgenutzt werden, soll sich das System empfehlen.

Die üblichen Kerzenformen haben auch durch das Verstellen der Pistons (s. unten) sehr viel zu leiden. Infolge des konischen Baues der Formen schließt das Piston beim Kurzstellen nicht dicht ab, und die Masse läuft zwischen Pistonende und Formwand durch und füllt den unbenutzten Teil der Form aus. Soll nun die Maschine länger gestellt werden, so drückt man die Pistons herunter, und jene Formen, bei denen die Stearinmasse durchgelaufen ist, werden aufgetrieben — „kröpfig" —. Die Kerze nimmt beim nächsten Guß die kröpfige Form an und geht infolgedessen schwer heraus (s. Fig. 110). Die Formwand wird immer weiter aufgetrieben, reißt schließlich beim Ausheben der Kerzen entzwei, das Wasser dringt ein und läuft durch. Bei Verwendung von Rohren sind diese Störungen vollkommen ausgeschaltet. Beim Verstellen der Maschine von kurz auf lang werden die Formen durch die Rohre gehalten und können daher nicht aufgetrieben werden. Um die Pistons herunterzubringen, ist die Gießerin gezwungen, die Maschine anzuwärmen, damit die eingedrungene Kerzenmasse schmilzt und ausfließt. So kann die Maschine ohne Schädigung der Formen beliebig gestellt werden[1]).

In der hohlen Form bewegt sich ein gleichfalls hohler Stempel, das „Piston", welches in seinem oberen Teile die Form eines auf der Spitze stehenden Hohlkegels hat. Dieser bildet den Kopf der Kerze und besitzt einen solchen äußeren Querschnitt, daß er eben in den unteren Teil der Form hineinpaßt. Ein Gummiring dichtet das Piston gegen die Form vollkommen ab.

Der Kopf des Pistons ist an ein starkwandiges eisernes Röhrchen angegossen, das gegen Verbiegung widerstandsfähig sein muß. An seinem unteren Ende besitzt dieses Röhrchen Schraubengewinde und wird durch eine obere und untere Mutter an der beweglichen Aushebevorrichtung, dem Pistonträger, festgeschraubt, so daß alle Pistons einer Maschine sich gleichmäßig durch die Drehung der Kurbel herausheben lassen.

Der Docht wird durch das Loch im Deckel des Dochtspulenkastens gezogen und dann eine lange Eisen- oder Stahlnadel, deren Öhr sich unmittelbar über der Spitze befindet, durch die Form durchgestochen, wobei eine Gummidichtung durchstochen werden muß, welche dazu dient, das Innere des Pistonröhrchens abzudichten[2]). In das Öhr wird nun das Ende des Dochtes gefädelt und die Nadel wieder aus der Form herausgezogen, wobei der Docht in die Form hineingezogen wird. Das Ende des Dochtes wird am Kerzenhalter an einem quergelegten Hölzchen befestigt. Bei den auf den ersten folgenden Güssen bleibt dann immer der vorhergehende so lange „am Stock" stehen, bis der neue in der Maschine erkaltet ist und keine Verschiebung des Dochtes in der Kerze mehr zu befürchten ist. Eine Vorrichtung zur knotenlosen Fadenverbindung, insbesondere für Kerzengießmaschinen, von E. A. Seelig, Hamburg (D.R.P. 353572), gestattet das knotenlose Verbinden zweier Fäden mittels eines auf einer Spindel schraubenden und um die zu verbindenden Fäden rotierenden Armes, welcher die das Bindegarn enthaltende Rolle trägt.

Der Kerzenhalter, **Klemmer** genannt, läßt sich in Scharnieren an der Rückseite der Maschine umklappen und ist mit Gegengewichten austariert. Er besteht aus zwei Eisenstangen, deren vordere freie Enden bei geschlossener Klemmerstellung auf zwei an der Vorderseite der Maschine befestigte gabelförmige Stützen auftreffen. Auf beiden Eisenstangen sind ebenso viele Holzleistenpaare befestigt, wie Formreihen in der Maschine sind, also 4 bzw. 6. Jedes dieser Leistenpaare besteht aus einer festen und einer ver-

1) Kalkulation und weitere Angaben über das Eibich-Kuhnsche System finden sich Zeitschrift „Fette und Öle" 1909, Nr. 12 und 1910, Nr. 3; desgl. Seifenfabrikant 1909, **29**, 957 und 1910, **30**, 155. Das Ausführungsrecht für Deutschland und Österreich hat die Firma Schüßler & Dirscherl, Wien X/3, Knöllgasse 13 bis 15 erworben. — 2) Eine abweichende Anordnung gibt das D.R.P. 70984 von F. Lanza an, welches eine Gießmaschine mit Dochtspulen im oberen Teil der Maschine betrifft. Die Maschine besitzt eine heb- und senkbare Kerzenspitzenform und Dochtzuführungsapparat dazu (vgl. Fischers Jahresbericht 1893, **39**, 1080). Auch die Maschine von Fournier in Marseille besitzt die Dochtzuführung nicht durch das Piston, sondern außen am Piston entlang. Der Docht tritt erst unter dem Kerzenkopf in das Pistonröhrchen seitlich ein (vgl. Seifens.-Ztg. 1900, **27**, 442).

schiebbaren Leiste. Genau oberhalb einer jeden Form sind diese Holzleisten halbkreisförmig ausgespart; beim Ausheben treten die Kerzen, auf dem Kopfe stehend, durch das Piston gestützt, mit dem Fuße in die Aussparungen des Klemmers. Durch einen Exzenterhebel werden darauf die beweglichen Leisten gegen die feststehenden gedrückt und dadurch die Kerzen im Klemmer festgehalten.

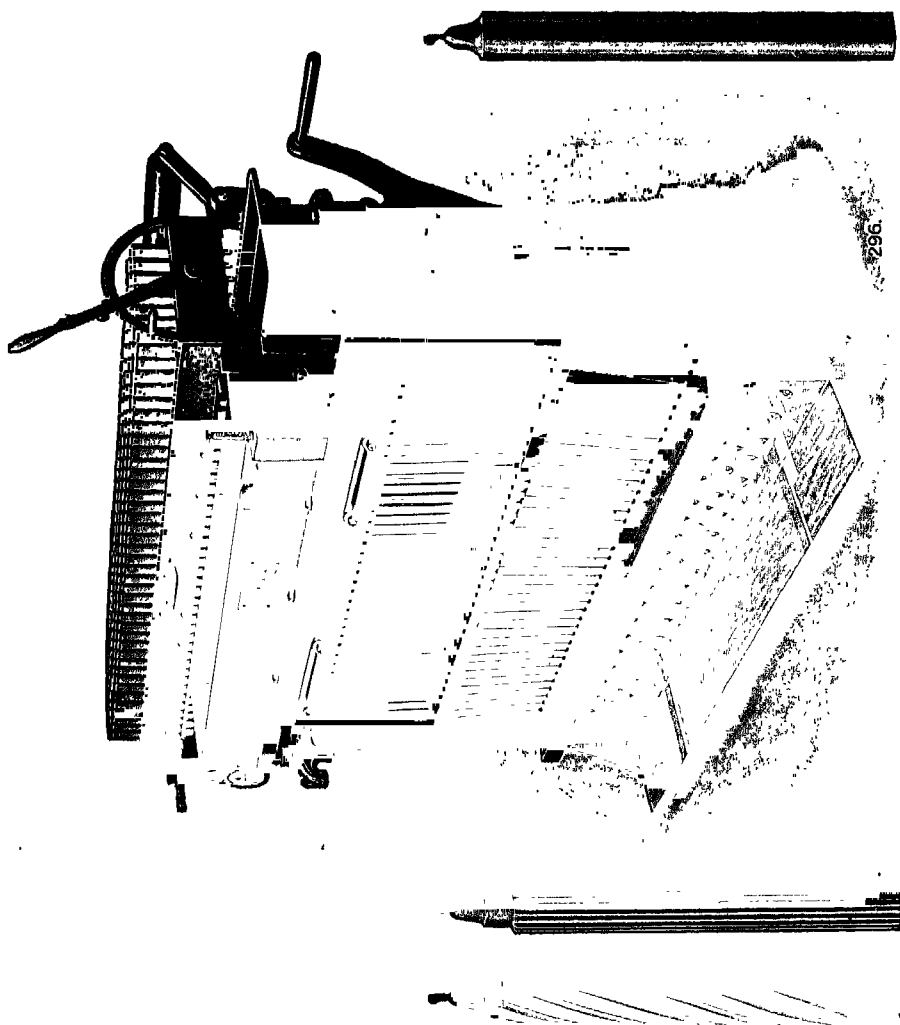



Fig. 111. Kerzengießmaschine für glatte, gerippte und gedrehte Kerzen.

Manche Maschinen besitzen auf der Eingußplatte noch besondere **Vorrichtung zum genauen Zentrieren der Dochte.** Diese Zentriervorrichtung wird häufig aus gehobelten Vierkantleisten hergestellt, die gerade soviel Platz einnehmen, daß nur soviel Aufguß wie unbedingt erforderlich in der Maschine Platz hat. Der ganze übrige Raum wird durch die Eisen eingenommen und so bedeutend an Aufguß gespart. Jede Kerzenfabrik, welche über zu große Mengen Aufguß klagt, kann sich diese Vierkantleisten auch ohne Zentriervorrichtung leicht selbst für ihre Maschinen zurechtmachen lassen.

Fig. 111 stellt eine Kerzengießmaschine von R e i n h o l d W ü n s c h m a n n in Leipzig-Lindenau dar, welche in vierreihiger Anordnung ca. 120 Kerzenformen

enthält. Ähnliche Maschinen, bei denen die Aushebevorrichtung durch eine in eine Schraube ohne Ende eingreifende Kegelradübersetzung betätigt wird, baute die Firma Schüßler & Dirschelt in Klosterneuburg bei Wien.

Die zentrische Führung der Dochte sowie weitgehende Ersparnis von Arbeitskräften durch Automatisierung bezwecken die Verfahren von H. Jürgens. D.R.P. 361878 v. 24. 10. 1920 schützt eine Kerzengießvorrichtung mit gemeinsamer Einlaufrinne für das Kerzenmaterial für die Kerzenformen, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende der Einlaufrinne für das Material eine Stau- und Überlauffläche angeordnet ist, welche in der Kerzenrinne das Verbleiben einer Leiste aus Kerzenmasse von bestimmter Höhe erlaubt. Nahe über den Kerzenformen ist eine Führung für die Kerzendochte angeordnet. Die Leiste verbindet die Kerzen jeder Reihe und sichert dadurch beim Hochziehen der Kerzenreihen den Abstand der Kerzen voneinander bzw. ihre Lage in bezug auf die Formen, so daß die zentrische Führung des Dochtes in den Kerzenformen erleichtert wird. — D.R.P. 366552 (Zusatz zum vorigen) ist eine Weiterbildung des Hauptpatents, dadurch gekennzeichnet, daß hinter der Überlauffläche eine beim Überlaufen des Kerzenmateraials über die Überlauffläche selbsttätig wirksam werdende Einrichtung zur Abstellung des Kerzenmaterialzuflusses und zur Anstellung des Kühlwasserzuflusses vorgesehen ist. Diese Einrichtung kann in einem elektrischen Kontakt bestehen, der ein die weitere Steuerung bewirkendes Relais einschaltet. Bei Anstellung des Kühlwasserzuflusses wird vorteilhaft eine Vorrichtung in Tätigkeit gesetzt, die nach einem bestimmten regelbarem Zeitraum selbsttätig die Hebevorrichtung für die gegossenen Kerzenreihen in Bewegung setzt. Falls eine Führung für die Dochte unmittelbar über den Kerzenformen angeordnet ist, wird vor dem Einschalten der Hebevorrichtung diese Führung selbsttätig zurückbewegt. Nach dem Heben der Kerzen ungefähr um Kerzenlänge wird durch eine von der Hebevorrichtung selbst geschaltete Vorrichtung die Hebevorrichtung ausgeschaltet. Nach Beendigung des Hebevorganges und nach Zurückführung der Dochtführung in die Arbeitslage wird der Zufluß des Kerzenmaterials selbsttätig wieder geöffnet, so daß das gesamte Verfahren im wesentlichen ohne Bedienung vonstatten geht.

Eine Kerzengießmaschine, bei welcher jedes Gießrohr bei jedem Guß 2 Kerzen liefert, die durch eine Fräsvorrichtung an ihren oberen Enden teilweise abgefräst und dann durchgeteilt werden, hat E. A. Seelig, Hamburg, konstruiert (D.R.P. 352139). Einen Hobel zum Zurichten der Kerzenenden in der Gießmaschine ließ sich L. Mück, München, durch D.R.P. 337585 schützen.

Außer der Normalkonstruktion werden Kerzengießmaschinen auch in besonderer Ausbildung für Spezialzwecke hergestellt. So baut die Firma Reinhold Wünschmann Maschinen zur Erzeugung sog. Hohlkerzen oder Kanalkerzen, beispielsweise in der Art des D.R.P. 394864 (O. Gaßner).

Man hoffte früher dadurch das Abrinnen der Kerzen verhindern zu können, daß man dem flüssigen Stearin den Abfluß in das Innere der Kerze ermöglicht. Dies führte zur Einführung der Hohlkerzen. Da sich die Höhlungen sehr bald durch das in sie abfließende Stearin verstopfen, so brennen die Kerzen wie jede Vollkerze. Infolge der dünnen Wandungen sehen die Hohlkerzen aber beim Brennen sehr schön transparent aus. Sie werden nahezu ausschließlich aus reinem Stearin hergestellt.

Die Bildung der Höhlungen erfolgt durch drei in das Modell hineinragende Kerne, welche mit einem gemeinschaftlichen Fuße auf den Pistonröhrchen beweglich aufgesetzt sind. Durch Verstellung von zwei Hebeln, welche oberhalb der Kurbel der Aushebevorrichtung sich befinden, kann man die Kerne allein oder mit den Pistons zusammen hochheben.

Zur Herstellung der Kerzen wird bei gesenkten Pistons und gehobenen Kernen die Masse eingegossen, nach dem fertigen Gusse werden die Kerne gesenkt, um die Maschine vom Aufguß reinigen zu können, dann die Kerne wieder gehoben, um die Öffnungen nochmals freizumachen, und schließlich die Kerzen durch die Pistons aus der Form geschoben[1]).

Eine weitere Spezialmaschine von Reinhold Wünschmann in Leipzig-Lindenau dient zur Herstellung von Kerzen mit konischem Fuß. Dieser soll ein

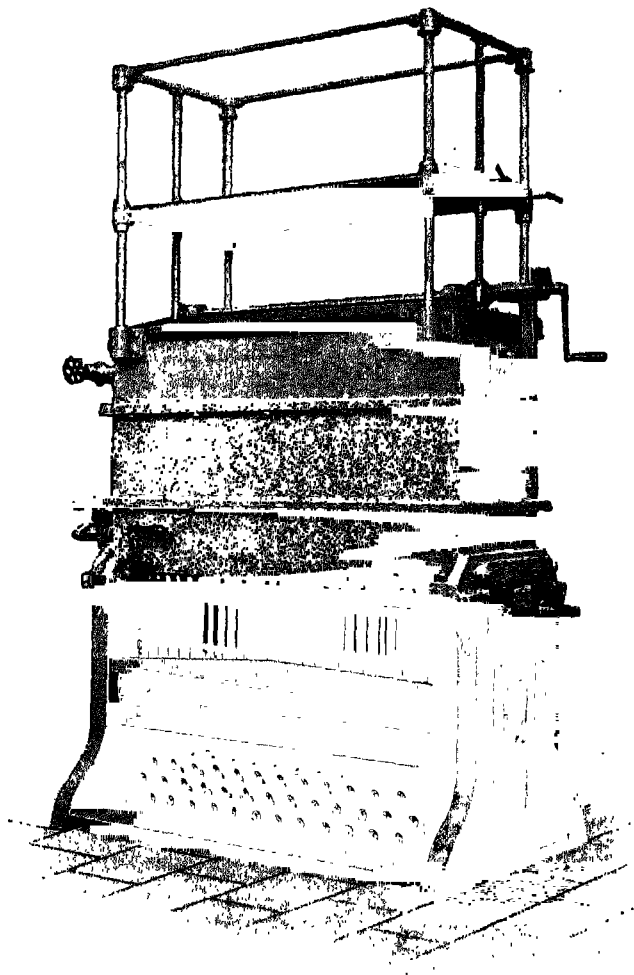



Fig. 112. Kirchenkerzen-Gießmaschine.

sicheres Feststecken der Kerze in der beliebig weiten Tülle des Leuchters ermöglichen. Die Herstellung des Konus erfolgt nach D.R.P. 57473 durch Einlegen von abhebbaren Formringen in das erweiterte obere Ende der Kerzenform. Nach dem Abheben lassen sich die Ringe seitlich aufklappen.

1) Über Hohlkerzenmaschinen vgl. auch Fischers Jahresbericht 1892, 38, 1047 u. 1893, 39, 1080, betr. die D.R.P. 62084 und 64445 von Semmler.

Ein glatter Konus kann zwar auf einer weiter unten zu beschreibenden Maschine nach dem Gusse auch an gewöhnliche Kerzen angefräst werden, ein gerippter Konus aber mußte früher separat gegossen und nach dem Gusse an die gerade Kerze angeschmolzen werden, er mußte deshalb ohne Docht hergestellt werden. Die Maschinen mit mechanischer Konusaushebung ersparen die separate Herstellung des Konus und haben den Vorteil, daß der Docht durch die ganze Kerze geht, also auch der Konus selbst, der früher als Brennmaterial vollkommen verlorenging, wie die ganze übrige Kerze gebrannt werden kann[1]).

Peter Koch, Modellwerk G. m. b. H., Köln-Nippes, stellt neuerdings eine Kerzengießmaschine mit mehreren Gruppen von Formen für Kerzen mit kegeligem, geripptem Fuß her, bei welcher die Gußform für die Kerzenfüße die Gestalt eines abnehmbaren mehrteiligen Kastens hat, über dem die durch einen Klappdeckel verschließbare Eingußrinne angeordnet ist (D.R.P. 419587).

Maschine für Kirchenkerzen.

In Fig. 112 ist eine Gießmaschine von Johann Greiner in Wien zur Herstellung von Kirchenkerzen, die häufig aus Wachskompositionen gegossen werden, abgebildet. Bemerkenswert ist an derselben der hohe Klemmeraufsatz mit verstellbaren Klemmern, die nicht umzuklappen sind. Die Kerzen müssen bei dieser Maschine nach dem Abschneiden des Dochtes oben herausgezogen werden. Das Umklappen der Klemmer mit den oft sehr dünnen, aber sehr langen Kerzen würde großen Platz beanspruchen und viel Bruch verursachen, weshalb bei solchen Maschinen von dieser Einrichtung abgesehen wird. Bei Maschinen für sehr lange Kerzen werden auch häufig die Klemmer ganz weggelassen; in diesem Falle werden die Kerzen durch die Pistons nur zu ungefähr zwei Drittel ihrer Länge aus der Maschine gehoben, dann mit der Hand herausgezogen, der Docht mit einer Schere abgeschnitten und an einer eigenen Zentriervorrichtung, die zum Festhaken der Dochte eingerichtet ist, angehängt.

Die abgebildete Kirchenkerzenmaschine zeigt an der rechten Seite nebeneinander 2 Ansätze für die Kurbel. Die Maschine ist nämlich so eingerichtet, daß jede Seite für sich allein gehoben werden kann, damit man auch Modelle von ganz verschiedener Länge oder Stärke gleichzeitig verwenden kann. Für nur eine Modellgröße ist häufig die Produktion eines Gusses zu groß, weil der Bedarf in den einzelnen Größen derartiger Spezialsorten nur begrenzt ist. Demselben Zweck entspricht auch die in der Mitte der Maschine oben angebrachte Kurbel, welche dazu dient, die Klemmer nach Bedarf höher oder tiefer stellen zu können.

Maschinen für Nachtlichte.

Zur Herstellung von ganz kurzen, sehr dicken Kerzen, sog. Nachtlichten, werden bisweilen Maschinen ohne Klemmer hergestellt. Eine umlegbare Zentriervorrichtung dient bei solchen Maschinen dazu, die Dochte genau in der Mitte der Kerze festzuhalten.

Eine andere Art Nachtlichte wird mit der in Fig. 113 abgebildeten Maschine von Reinhold Wünschmann hergestellt. Die auf dieser Maschine erzeugten

1) Weiteres über Konuskerzen vgl. Fischers Jahresbericht 1887, 33, 66, 67. Beschrieben wird eine Maschine, in welcher der Konus durch Einlegen von Ringen erzeugt wird (Prices Patent Candle Company, Dinglers polyt. J. 263, 568) und eine Maschine mit aufklappbarem konischen Formansatz am Fuße der Form (J. Claret). Über Herstellung des Konus durch Pressen vgl. B. Lach, Seifens.-Ztg. 1912, 1310.

Nachtlichte werden hohl gegossen, der mit Wachs oder Ceresin steif gemachte und an ein Blechscheibchen befestigte Docht wird erst nach dem Gusse in die Kerze mit der Hand eingefügt.

Arbeitsweise an den Gießmaschinen.

Die Arbeitsweise ist bei allen Gießmaschinen-Modellen im wesentlichen dieselbe. Zunächst werden die Dochte in die Maschine eingezogen und am Klemmer,

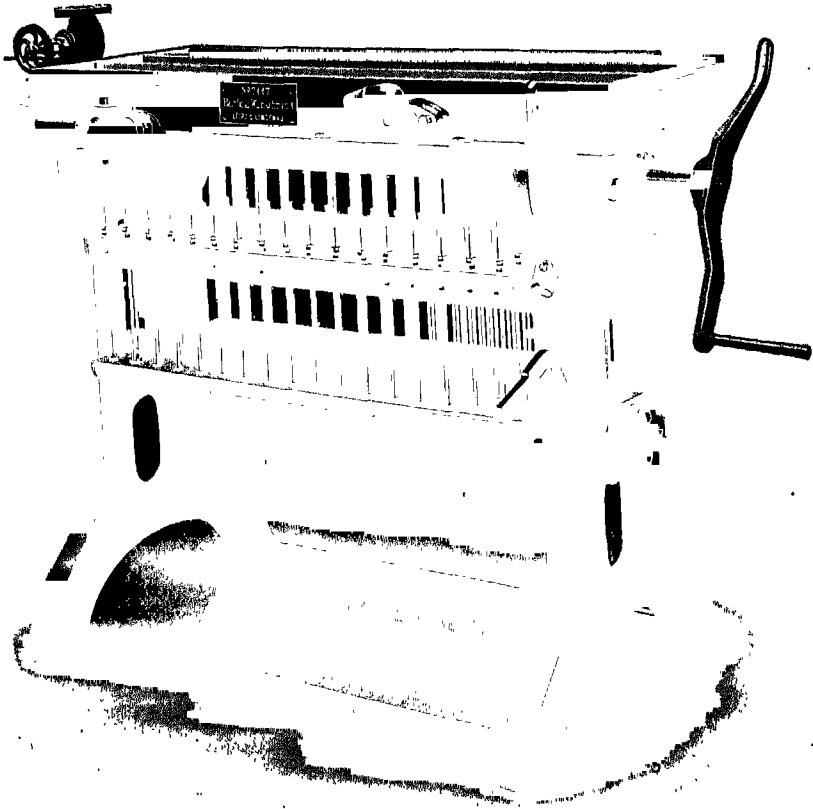



Fig. 113. Gießmaschine für Nachtlichte ohne Dochte.

möglichst genau zentriert, festgemacht. Das Dochteinziehen geschieht bei gehobenen Pistons, um durch die Nadel die glatte Innenfläche der Form nicht zu beschädigen. Wo eine eigene Zentriervorrichtung vorhanden ist, hält diese die Dochte fest und stellt sie in die Mitte der Kerze.

Anwärmen und Füllen der Maschine.

Hierauf werden die Pistons bis zu halber Höhe zurückgedreht, so daß die Köpfchen derselben ungefähr in der Mitte der Form stehen, und dann die Maschine durch Öffnung des betreffenden Eintrittsventils auf eine Temperatur, welche sich je nach dem Schmelzpunkt der Kerzenmasse ändert, selten aber weit oberhalb 50°

liegt, gebracht. Man beläßt die Pistons während des Anwärmens in der Mitte der Formen, weil sonst die Köpfchen bei tiefster Stellung der Pistons bereits teilweise in der Bodenplatte der Maschine sitzen würden, welche viel später und weniger warm wird als das übrige Modell. Infolgedessen würden die Köpfe der Kerzen in den Formen festhaften, leicht abbrechen und sehr spröde werden.

Reines Stearin muß vollkommen milchig trüb gerührt in verhältnismäßig heiße Formen gegossen werden, dagegen Kompositionsmasse heiß in wenig angewärmte Formen. Für Paraffinkerzen ist eine Gießtemperatur von 65 bis 75° zu empfehlen[1]).

Nach dem Anwärmen der Maschine werden die Pistons in ihre tiefste Stellung gebracht und das Kerzenmaterial aus besonders geformten Gießkannen mit sehr langem Schnabel in die Maschine eingegossen, bis der durch die Verlängerung der Seitenwände gebildete Trog nahezu voll ist. Beim Abkühlen zieht sich das Kerzenmaterial zusammen[2]), weshalb noch genügend flüssige Masse im Überschuß vorhanden sein muß, um das Modell ganz auszufüllen, da die Kerzen sonst hohl ausfallen.

Kühlen der Kerzen.

Ist die Maschine mit Kerzenmasse gefüllt, so öffnet man den Eintritt für das Kühlwasser und verdrängt das in der Maschine befindliche heiße Wasser durch das kalte. Da die Wassereintrittsrohre nahezu am Boden der Maschine liegen, so erfolgt die Kühlung langsam von unten nach oben, und die in den oberen Partien noch flüssige Kerzenmasse hat Zeit, nachzudringen und die Form vollkommen auszufüllen. Infolge des höheren Schmelzpunktes reinen Stearins muß dieses langsam abkühlen, die Kerzen können aber noch warm aus der Maschine entfernt werden, ja man kann sogar Stearinkerzen sehr gut mit lauem Wasser kühlen. Gewöhnlich reguliert man die Geschwindigkeit der Kühlung durch Drosselung des Wassereintritts. Paraffinkerzen dagegen oder Kompositionskerzen müssen nach Vorkühlung mit wärmerem Wasser mit ganz kaltem Wasser und ziemlich rasch gekühlt werden, da Paraffin die Eigenschaft hat, lange weich zu bleiben, wenn es auch bereits nahezu kalt ist. Man kann sogar für Paraffinkerzen auf 2 bis 5° künstlich abgekühltes Kühlwasser verwenden[3]). Die Kühldauer eines Gusses wird dadurch auf $^2/_3$ bis $^1/_2$ der bei Anwendung gewöhnlichen Wassers nötigen Zeit verringert. Graefe gibt den Kälteverbrauch bei Guß von 100 Kerzen üblicher Art auf etwa 200 Calorien an. — Eine geschickte Gießerin bedient 3 bis 7 Maschinen, wobei sie die Arbeit so einteilen kann, daß sie dauernd beschäftigt ist und nicht auf das Abkühlen oder Erwärmen der Maschine warten muß. Je nach Material und Stärke der Kerzen beträgt die Kühldauer 10 bis 45 Minuten[4]).

Abnehmen der Kerzen.

Ist die Maschine genügend gekühlt, so werden die Dochte der in den Klemmen befindlichen Kerzen mit geeigneten Messern oder Scheren abgeschnitten, der

1) Vgl. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie, Halle 1906, S. 91. — 2) Über die Volumenverminderung beim Erstarren von Paraffin, Stearin und Kompositionsmasse vgl. E. Graefe, Chem. Rev. 1910, 3. — 3) Graefe, l. c. S. 91. — 4) D.R.P. 331716 (von Peter Koch, Modellwerk, Köln-Nippes) gibt eine Kerzengießvorrichtung mit zweiteiligen Gießformen an, bei welcher mehrere Formenhälften zu einem Hohlkörper für Wasserkühlung ausgebildet sind, der auf Lagerböcken drehbar angeordnet ist. Am oberen und unteren spitzen Ende befindet sich je eine Schiene mit Einkerbungen, über welche der Docht für sämtliche Formen zugleich gewunden und gespannt wird, wodurch er eine zentrische Lage in den einzelnen Formen erhält.

Klemmer zurückgeschlagen und die Exzenterhebel geöffnet, worauf die Kerzen lose in den Klemmern hängen, ohne aber herausfallen zu können. Die Kerzen werden nun mit der Hand herausgenommen und in bereitstehende Kisten gelegt.

Hierauf wird der Aufguß nach eventueller Entfernung der Zentriervorrichtung mit geeigneten Schabmessern vollständig entfernt, der Staub mit einem Handfeger aus der Maschine gefegt, der Klemmer wieder in seine Ruhestellung zurückgebracht, und bei geöffneten Exzentern der fertige Guß durch Drehung der Kurbel aus der Maschine gehoben. Nach Feststellung der Exzenter kann die Maschine bereits für den nächsten Guß angewärmt werden.

Auf manchen französischen Maschinen ist die Arbeit ein wenig verschieden von der eben beschriebenen. Der Aufguß ist durch Querleisten in 3 Teile geteilt. Die Kerzen werden, ohne vom Aufguß befreit zu sein, aus der Maschine gehoben und mit diesem nach dem nächsten Eingusse und Abschneiden der Dochte aus der Maschine entfernt. Dadurch erreicht man eine größere Ausnutzung der Maschine, da das Reinigen des Troges entfällt. Der Aufguß wird auf besonderen Tischen durch einen einfachen Handgriff von den Kerzen abgenommen. Im übrigen ist die Konstruktion der französischen Maschinen viel komplizierter als die der deutschen. Sie können zwar 3 bis 4 Güsse in der Stunde leisten, während man auf den deutschen nur 1 bis 2 machen kann, dagegen sind letztere durch ihre größere Formenzahl leistungsfähiger.

Formen für sehr große Kerzen.

Besonders große Kirchenkerzen, Fackeln mit 3 oder 4 Dochten u. dgl. seltener verlangte Fabrikate werden auch noch heute in Handformen aus Weißblech hergestellt, da Maschinen hier unwirtschaftlich sind.

c) Die Adjustierung und Packung der Kerzen.

Ehe die auf die beschriebene Weise gegossenen Kerzen zum Verkauf kommen, werden noch eine Anzahl Operationen an ihnen vorgenommen, nämlich das Stutzen, Stempeln, Polieren und Packen.

1. Das Stutzen der Kerzen.

Da alle Kerzen in Pakete von gleichem Gewicht gepackt werden, das spezifische Gewicht der Kerzenmaterialien aber verschieden ist, und die Gießmaschine sich nur innerhalb sehr enger Grenzen verstellen läßt, weil sonst der Pistonkopf gegen die sich konisch nach oben erweiternde Form nicht genügend abgedichtet wäre, so werden die Kerzen um eine Kleinigkeit länger gegossen, als es das Gewicht erfordert, und dann gestutzt. Nur bei Kerzen mit angegossenem Konus muß die Maschine möglichst genau auf das gewünschte Gewicht eingestellt werden, da der Konus nur wenig gekürzt werden kann, wenn er seinen Zweck erfüllen und nicht häßlich aussehen soll.

Häufig muß man auch Kerzen verschiedener Länge herstellen, ohne dafür eine eigens darauf eingerichtete Maschine zur Verfügung zu haben, und ist auch in diesem Fall auf das Stutzen der Kerzen angewiesen.

Fig. 114 stellt eine Kerzenstutzmaschine für Handbetrieb von Reinhold Wünschmann in Leipzig-Lindenau dar; die Rückwand der Maschine ist

zwecks Regulierung der Kerzenlänge verstellbar. Die Kerzen werden mit dem Kopfe gegen die bewegliche Wand eingelegt und bei der einen Maschine mit dem an einem Ende im Scharnier beweglichen Messer abgeschnitten, bei der anderen mit der in den Führungen beweglichen Säge abgesägt.

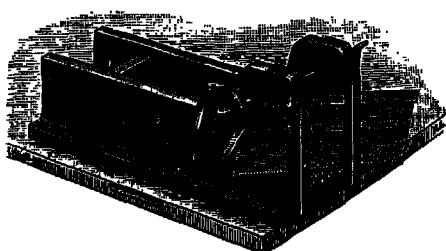
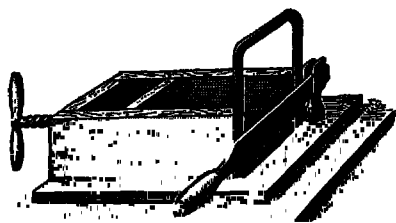



Fig. 114. Kerzenstutzmaschinen mit Handbetrieb.

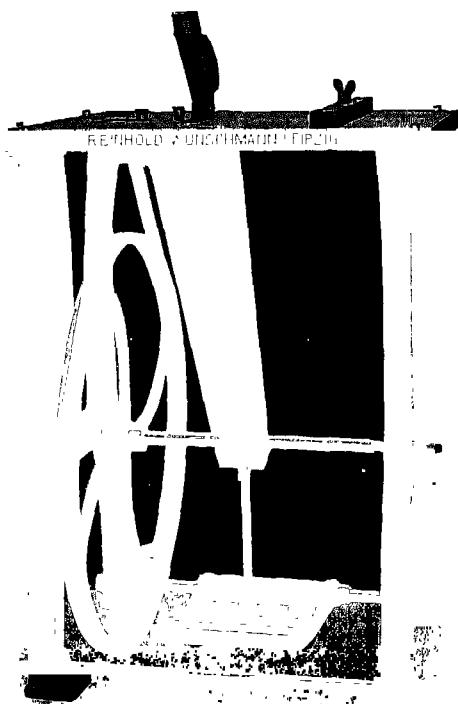



Fig. 115. Kerzenstutzmaschine für Fußbetrieb.

Fig. 115 zeigt eine Kerzenstutzmaschine mit Fußantrieb von Reinhold Wünschmann in Leipzig-Lindenau, die auch für Transmissionsbetrieb eingerichtet werden kann. In dieser Maschine werden die Kerzen durch eine rasch rotierende Kreissäge gestutzt. Um das Vibrieren des Sägeblattes zu verhindern, wird an dasselbe unten eine Bürste leicht angedrückt; dies hat noch den Vorteil, daß die Säge durch die Reibung warm wird und dann besser schneidet als in kaltem Zustand. Die Länge der Kerzen wird durch eine verstellbare Holzleiste geregelt, welche durch eine Schraube mit Mutter festgehalten wird und auf der rechten Seite des Tisches sichtbar ist. Der Schlauch unter der Säge dient zum Abführen des Abfalles.

Wesentlich komplizierter, aber ganz bedeutend leistungsfähiger ist die in Fig. 116 dargestellte automatische Kerzenschneidemaschine von Schüßler & Dirscherl in Klosterneuburg bei Wien. Sie hat die Form einer Drehbank und ist darauf eingerichtet, Kerzen in allen Stärken und Längen von 30 Stück pro Pfund bis zu den sog. Vierer-Tafelkerzen, d. h. langen dünnen Kerzen, von denen 4 Stück auf ein Pfundpaket gehen, zu schneiden. Sie arbeitet ebenso wie die vorher beschriebene Maschine mit einer Kreissäge, führt aber die Kerzen automatisch der Säge zu und wieder von ihr weg.

Man hat auch Vorrichtungen konstruiert, welche ein Beschneiden der Kerzen in der Gießmaschine selbst ermöglichen sollen. So verwenden Pouleur und Kojewnikow[1]) ein in der Gießmaschine zweiseitig den Kerzenfuß angreifendes Doppel-

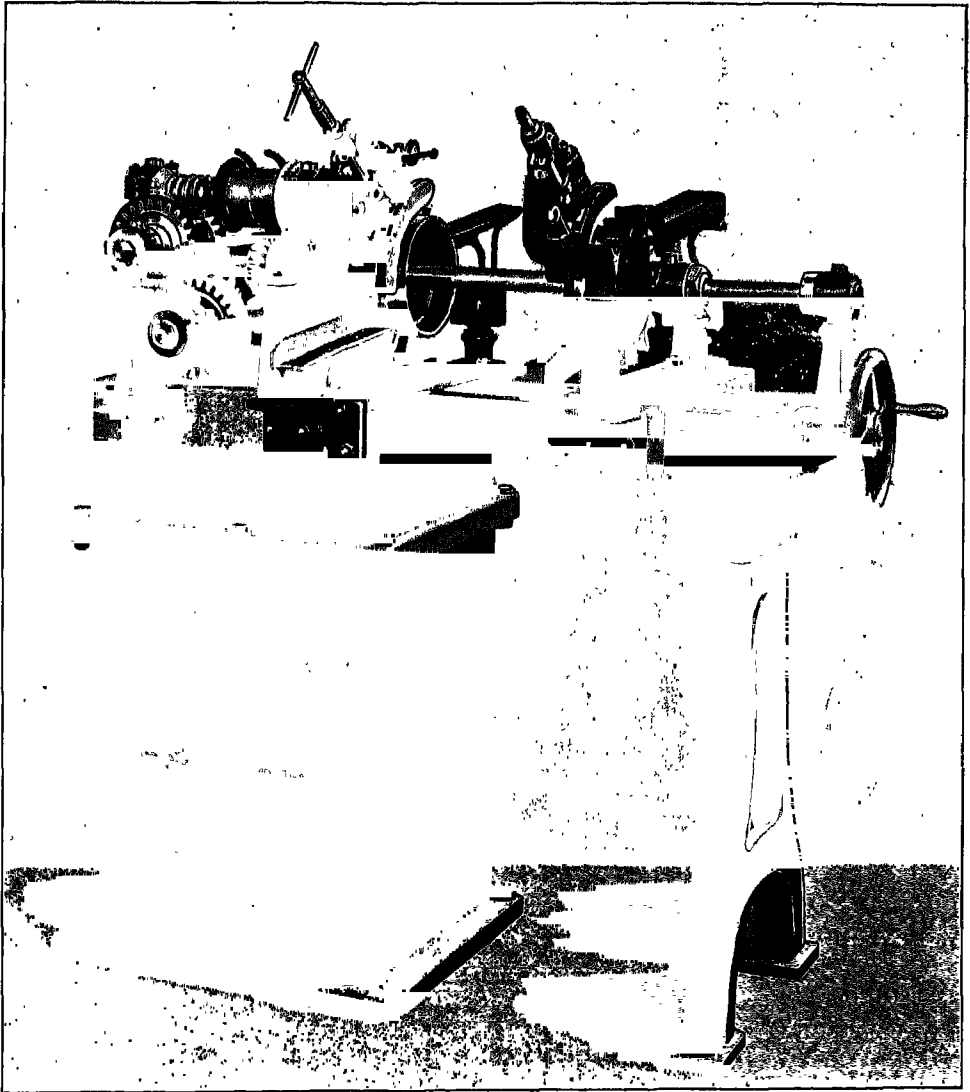



Fig. 116. Automatische Kerzenschneidemaschine.

messer. Größere Verbreitung dürfte diese Einrichtung ebensowenig gefunden haben, wie eine früher von Motard[2]) angegebene Vorrichtung.

1) D.R.P. 205784. Vgl. Seifens.-Ztg. 1909, 36, 372. — 2) D.R.P. 17325 vom Jahre 1881.

Fräsmaschinen.

Zum Stutzen der Kerzen gehört auch das Fräsen und Bohren. Schon früher wurde erwähnt, daß die Kerzen zum besseren Festhalten in der Tülle des Leuchters mit einem Konus versehen werden. Statt den glatten Konus zu gießen, ziehen es viele Fabriken vor, die Auslagen für eine Konusgießmaschine zu sparen und dafür den Konus an die Kerzen anzufräsen.

Der Fräsapparat besteht aus einem schiefgestellten Messer, das im Innern einer Stahlhülse befestigt ist und mit großer Geschwindigkeit um den in die Hülse gedrückten Fuß der Kerze rotiert, welchen das Messer nach und nach konisch ab-

Fig. 117. Kerzenfräsmaschine für Kraftbetrieb.

schabt. In Fig. 117 ist eine Doppelmaschine für Elektromotorenantrieb von Reinhold Wünschmann dargestellt; einfache Maschinen werden auch für Fußbetrieb gebaut.

Diese Fräsmaschinen können aber auch noch bei Kerzen, deren Kopf beschädigt ist, zum Anfräsen einer neuen Spitze verwendet werden. Selbstverständlich müssen solche Kerzen bedeutend verkürzt werden, und es ist in solchem Falle die Länge der abzufräsenden Kerzen so zu bestimmen, daß eine bestimmte usuelle Anzahl auf ein Paket des üblichen Gewichtes geht.

Das Anbohren der Kirchenkerzen.

Die Kirchenleuchter besitzen einen langen Dorn, auf welchen die Kerzen aufgesteckt werden. Zu diesem Behufe müssen die Kerzen, die für Kirchen bestimmt sind, mit einem lanzenförmigen, rasch rotierenden Messer am Fuße angebohrt werden.

Da die Länge der Kirchenkerzen bei gleicher Stärke sehr schwankt und man nicht eigens für Kirchenkerzen mehrere Maschinen mit Formen gleichen Durchmessers, aber verschiedener Länge anschaffen kann, so hat man den Ausweg gewählt, in Maschinen mit langen Formen auch die kurzen Kerzen zu gießen, und zwar mit nur wenig Aufguß. Hierdurch werden die Kerzen am Fuße hohl, und man braucht deshalb vor dem Bohren nicht ein so schweres Stück Stearin zum Abfall zu werfen, als wenn die Kerze ordnungsmäßig voll gegossen wäre. Dies ist um so bedeutungsvoller, als, besonders in katholischen Ländern, wo alle möglichen Längen von Kirchenkerzen bei gleichbleibender Stärke von den Konsumenten verlangt werden, oft 10 bis 20 cm der Kerze abgeschnitten werden müssen. Durch das Gießen ohne oder mit nur wenig Aufguß wird das abzuschneidende Stück um 70 bis 80% leichter, was natürlich ganz erheblich ins Gewicht fällt, wenn eine einigermaßen bedeutende Erzeugung an Kirchenkerzen vorliegt.

Das Abschmelzen des Kerzenfußes.

Häufig weist, wenn die Masse ein wenig zu kalt war, der Fuß der Kerze eine kleine Höhlung auf; derselbe Fehler tritt auf, wenn der Aufguß nicht genügend

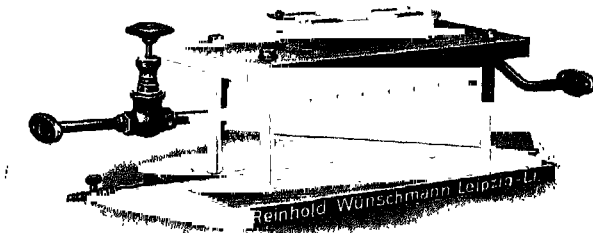



Fig. 118. Kerzenstempelapparat für Fuß- und Seitenstempel mit Dampf- oder Gasheizung.

hoch war. Auch kann es vorkommen, daß beim Reinigen der Gießmaschine der Docht am Fuße der Maschine schief gezogen wird, wenn der Kern der Kerze noch nicht genügend erstarrt war. Auch beim Sägen und Fräsen werden manchmal Kanten abgesprengt, oder sonstwie der Fuß der Kerze beschädigt.

Solche Kerzen deshalb zum Abfalle zu geben, wäre nicht rationell, da diese kleinen Schäden leicht ohne wesentliche Kosten wieder gutgemacht werden können.

Rosauer[1]) beschreibt einen kleinen Apparat, durch welchen die eben genannten Fehler beseitigt werden können.

Auf ein enges Dampfrohr wird ein Reiter mit einem kurzen Stift fest angelötet, und auf den Stift eine vernickelte oder versilberte Kupferscheibe aufgesetzt, deren Durch-

1) Fette u. Öl 1909, 1, Nr. 10

messer etwas größer als derjenige der größten Kerze ist. Dieser Apparat wird so unter den Arbeitstisch montiert, daß die Scheibe in einen Ausschnitt der Tischplatte paßt und nur ein wenig unter der Oberfläche derselben sitzt.

Wird der Apparat nicht gebraucht, so stört er das Arbeiten am Tische gar nicht, da seine sämtlichen Teile unter der Tischplatte liegen. Sind beschädigte Kerzen zu reparieren, so wird das Dampfventil geöffnet und dadurch die Kupferscheibe sehr rasch erhitzt. Das Loch in der Kerze oder die ausgebrochene Stelle wird mit ein wenig Abfallstaub der Fräsen oder Sägen gefüllt und der Fuß der Kerze rasch über die heiße Platte geführt, wodurch die Kerzenmasse oberflächlich schmilzt und der Fuß ein vollkommen glattes Aussehen erhält.

2. Das Stempeln der Kerzen.

Teils zur Reklame, teils um der Kerze ein gefälliges Aussehen zu geben, ferner zur Fabrikationskontrolle werden die Kerzen zuweilen gestempelt, d. h. am Fuße oder unten an der Seite wird in die Kerze mittels eines heißen metallischen Negativstempels eine Fabrikmarke oder sonst irgendein Zeichen oder Wort eingeschmolzen.

Fig. 119. Stempelapparat für Kirchenkerzen für Seitenstempel von Schüßler & Dirscherl in Wien.

Die Einrichtung der zum Stempeln verwendeten Maschinen ist ohne weiteres aus Fig. 118, einem Stempelapparat für Gas- oder Dampfheizung von Reinhold Wünschmann, zu ersehen. Der Stempel, der ausgewechselt werden kann, wird durch das Dampfrohr geheizt; durch Auflegen und leichtes Andrücken der Kerze an den Stempel wird der Positivabdruck auf der Kerze hergestellt. Eine Feder entfernt automatisch die Kerze vom Stempel, sobald der Druck der Hand nachläßt.

Für Kirchenkerzen verwendet man eine Vorrichtung nach Art des in Fig. 119 abgebildeten Apparates von Schüßler & Dirscherl in Wien. Da die Kirchenkerzen bei großer Länge häufig einen sehr geringen Durchmesser haben, so muß man beim Stempeln, um Bruch zu vermeiden, ihrem freien Ende eine Auflage geben. Bei dem abgebildeten Apparat ist der Auflageschuh entsprechend der verschiedenen Länge der Kerzen verstellbar.

Die in Fig. 120 abgebildete „doppelte automatische Kerzenstempelmaschine" von Schüßler & Dirscherl in Wien ist unter Nr. 6767 in Österreich patentiert. Sie dient zum Stempeln aller möglichen Längen und Stärken am Fuße und an der Seite. Die Stempel sind auswechselbar. Je nach der Geschicklichkeit der Arbeiter erfordert sie einen, höchstens aber zwei Arbeiter zur Bedienung, arbeitet vollkom-

men automatisch und leistet in 10 Stunden 48000 Stück Kerzen. Die Heizung der Stempel erfolgt durch Dampf, der Antrieb der automatischen Fortbewegung der Kerzen und deren Stempelung durch Riemenantrieb.

3. Das Stutzen der Dochte.

Nach der Stempelung der Kerzen folgt das Stutzen der Dochte. Diese dürfen nicht zu lang sein, weil die Kerze sonst nach dem ersten Anzünden zu lange

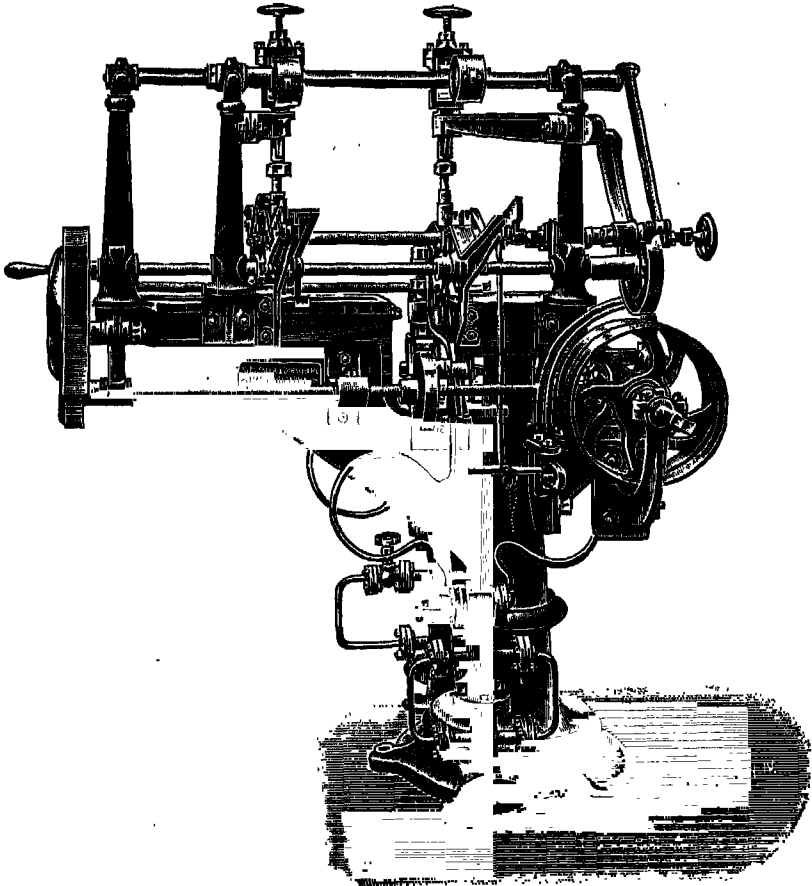



Fig. 120. Doppelte automatische Kerzenstempelmaschine.

Zeit braucht, bis sie ruhig und ohne zu rußen brennt, und weil bei zu großer Länge der Docht leicht verkohlt, dann in das Näpfchen fällt und so die Kerze verunreinigt. Der Docht darf jedoch auch nicht zu kurz abgeschnitten werden, da sonst das Anzünden der Kerze erschwert wird.

Für solche Kerzen, welche auf hochhängenden Kronleuchtern verwendet und mit Hilfe von Zündschnuren sehr rasch entzündet wurden, wurden die Dochte etwas länger gehalten. Um die Zündschnur zu befestigen, wird an der Spitze des Kerzenkopfes eine Kerbe eingeschnitten, um welche die Zündschnur gewickelt

wird; beim Abbrennen der Zündschnur schmilzt die Spitze, und es muß genügend Docht vorhanden sein, um die geschmolzene Masse aufsaugen zu können, da sich der Docht sonst nicht genügend rasch entzünden kann.

4. Das Polieren der Kerzen.

Hierzu begnügt man sich damit, die Kerzen auf einem Tische, der mit einer weichen, wollenen Unterlage bespannt ist, auszubreiten und darüber zu rollen, oder sie einzeln mit einem Wollappen abzuwischen. Besondere Luxuskerzen werden noch mit einem rohseidenen Lappen abgerieben, der in Spiritus getaucht wird. Dies kann man aber nur bei Luxusqualitäten tun, die aus den härtesten Stearinsorten hergestellt werden, da weiche Stearinsorten oder Kompositionsmassen sich ein wenig in Spiritus lösen, wodurch die Oberfläche verschmiert wird.

Poliermaschinen haben sich nicht bewährt, da sie sehr viel Bruch liefern.

5. Das Packen der Kerzen.

Gewichte der Packungen.

Das Packen der Kerzen geschieht ausschließlich von Hand. In Deutschland sind für Kerzenpakete nur zwei Gewichtsstufen gesetzlich gestattet, nämlich 500 g und 333 g, für Weihnachtskerzen außerdem noch 250 g Brutto. Das Nettogewicht darf für 500-g-Packungen 10 g weniger als das vorgeschriebene Bruttogewicht betragen.

In Österreich und den Nachfolgeländern sind dagegen alle möglichen Packungen zulässig, da hierüber keine gesetzlichen Vorschriften bestehen und auch eine Vereinbarung der Kerzenfabriken über das Höchstgewicht des Packungsmaterials, wie sie vor der gesetzlichen Regelung in Deutschland bestand, nicht existiert. Z. B. sind für die sog. Pfundpackung drei verschiedene Gewichtsstufen üblich: 450 g, 500 g und 560 g, ferner werden Baumkerzen zu 500 g oder 250 g gepackt, außerdem ist noch eine Packung zu 330 g gebräuchlich.

Von den gebräuchlichsten Kerzengrößen sind im Pfundpaket 4, 6 oder 8 Stück enthalten, deren Durchmesser 15 bis 22 mm zu betragen pflegt[1]).

Form der Packungen.

Das Packen erfolgte früher z. T. in Schablonen aus Holz, welche genau die Form des Paketes besaßen. Entweder werden die Kerzen in diese Form gelegt, mit einem oder zwei Papierstreifen umwunden und dann von einer zweiten Arbeiterin in das Einschlagpapier gepackt, oder das Papier wird direkt in die Schablone eingelegt, die Kerzen daraufgelegt und in der Schablone das Paket fertig gemacht, worauf es eine zweite Arbeiterin zum Aufkleben der Etikette übernimmt.

Eine andere Art der Packung, die am raschesten herzustellen und sehr geschmackvoll ist, dabei vollkommen gleichmäßige Pakete liefert, ist die Packung in Faltkartons.

---

1) Eine Tabelle der Gewichte handelsüblicher Kerzen unter Berücksichtigung von Länge und Durchmesser findet sich bei Marazza-Mangold, Die Stearinindustrie, S. 103.

IV. Die Fabrikation von gezogenen Wachskerzen.

Von Béla Lach †.

Gewisse Wachskerzensorten lassen sich durch Gießen mittels Gießmaschinen nur schwer oder gar nicht herstellen. In vielen Fällen sind nämlich die Dimensionen der Kerzen so klein, daß die Herstellungskosten bei Anwendung der Gießmaschine relativ zu hoch wären. Ferner gestattet häufig auch das Material, aus welchem diese Kerzchen hergestellt werden, nicht die Anwendung der Gießmaschinen, da die Kerzen in den Formen kleben bleiben würden. Bei größeren Kerzen wiederum wünscht die Kundschaft, daß sie beim Brechen an der Bruchstelle das charakteristische Bild von konzentrischen Ringen[1]) zeigen, welche durch die Herstellungsweise mittels „Ziehen" bedingt sind und dem Käufer irrtümlich als eine Garantie dafür gelten, daß die Kerze tatsächlich aus Wachs besteht, obwohl man heutzutage „Wachskerzen" erzeugt, die strenggenommen überhaupt kein Wachs enthalten.

Man stellt solche Kerzen auf dem Wege der „Wachszieherei" her, indem man geeignet präparierte Kerzendochte durch ein flüssiges Wachsbad zieht. Der Docht saugt dabei eine gewisse Menge Wachs an. Nach dem Erkalten zieht man ihn neuerdings durch das Wachsbad, wobei sich abermals eine neue Wachsschicht an den Docht ansetzt. Man wiederholt diesen Vorgang so lange, bis die für die Kerze genügende Dicke erreicht ist.

Apparatur.

Zur praktischen Ausführung ist nur eine ganz einfache Einrichtung (Fig. 121) erforderlich. Die Bestandteile derselben sind:

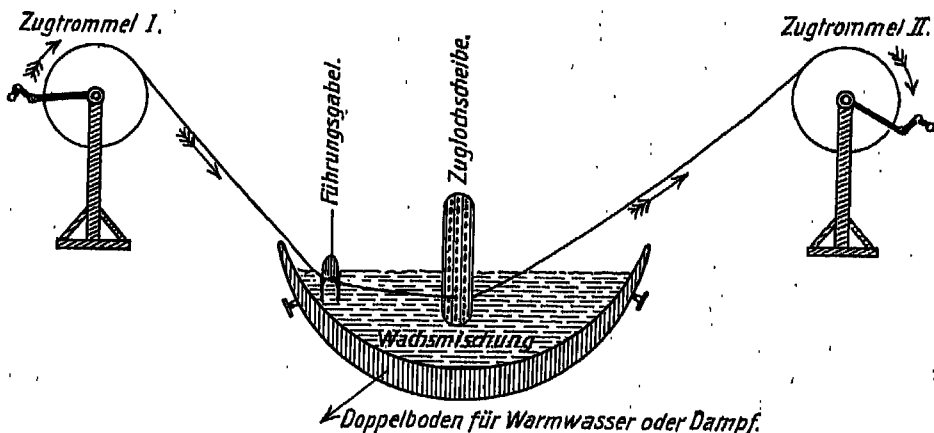



Fig. 121. Zugvorrichtung für Wachsdraht.

1. Zwei hölzerne Trommeln, durch welche eine in einem geeigneten, tragbaren Gestell ruhende Achse läuft. Jede Trommel besitzt eine Handkurbel, mittels welcher sie in Drehung versetzt werden kann. Der Durchmesser einer solchen Trommel ist ca. 60 bis 80 cm, die Mantelhöhe ca. 80 bis 100 cm.

2. Das Wachsbad. Dasselbe ist meist ein aus gut verzinntem Kupferblech verfertigtes kleines Becken, dessen längerer Querschnitt eine halbe Ellipse darstellt. Es besitzt einen durch Dampf heizbaren Doppelboden. In der Mitte des Beckens ist ein Quer-

1) Vgl. S. 305.

balken angebracht, an welchem, durch Schrauben in der Höhe verstellbar, die sog. Zugscheibe angebracht ist. Das Wachsbad ruht auf einem geeigneten Untergestell, dessen Höhe derart bemessen sein muß, daß die Trommeln ca. 60 cm höher liegen als der obere Rand des Beckens.

3. Die Zugscheibe. Dieselbe besteht meist aus Stahl oder Bronze, hat einen Durchmesser von 20 bis 30 cm und eine Dicke von 10 bis 15 mm. In dieser Scheibe sind die in Form konzentrischer Ringe gelagerten zylindrischen Zuglöcher eingebohrt. Dieselben haben einen von Loch zu Loch zunehmenden Durchmesser. Das erste Zugloch hat z. B. nur 1 bis 2 mm lichte Weite, während das letzte ca. 10 mm hat. Dazwischen befinden sich oft bis zu 30 und mehr Zuglöcher.

Arbeitsweise.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Auf der ersten Trommel wird der imprägnierte Kerzendocht aufgewickelt; in das Wachsbad wird die Wachskomposition eingetragen und mittels Dampf aufgeschmolzen. Hierauf wird die Zugscheibe derart eingestellt, daß das erste Zugloch den tiefsten Punkt der Scheibe einnimmt und einige Zentimeter unter die Oberfläche des geschmolzenen Wachses taucht. Die erfahrungsmäßig einzuhaltende Temperatur des Wachsbades richtet sich nach:

a) der Härte der Wachskomposition. Je härter das Wachs ist, desto höher muß die Temperatur sein;

b) der fortschreitenden Dicke der Kerze;

c) der Entfernung der Trommeln von der Zugscheibe und

d) nach der Temperatur des Raumes, in dem das Wachsziehen vorgenommen wird.

Ist alles zum Beginn der Arbeit fertig, so wird der Docht durch das erste Zugscheibeloch hindurchgezogen und an der zweiten Trommel befestigt. Vor der Zugscheibe ist in geeigneter Entfernung eine verstellbare, ovale Gabel angebracht, welche den Docht zwingt, bevor er die Zugscheibe passiert, eine gewisse Weglänge durch das Wachsbad zu passieren. Die Zugscheibe selbst ist schräg gestellt, derart, daß die Austrittsöffnung oberhalb der Oberfläche der Wachsflüssigkeit liegt.

Indem man nun die zweite Trommel in langsame Umdrehung versetzt, wickelt sich von der ersten der Docht ab, passiert langsam das flüssige Wachs und saugt sich gut mit demselben voll. Beim Passieren des ersten Loches der Zugscheibe, welches derart dimensioniert ist, daß der Docht die Öffnung nahezu ausfüllt, wird durch die scharfe Lochrandung alles überflüssige Wachs vom Docht abgestreift. Der Docht verläßt auf der anderen Seite die Zugscheibe in Form eines dünnen wachsüberzogenen Zylinders.

Auf dem Wege von der Zugscheibe bis zur zweiten Trommel ist die dem Docht anhaftende Wachsmenge genügend erkaltet, um an der Trommel nicht mehr anzukleben. Ist schließlich der ganze Docht von der ersten Trommel abgewickelt und mit Wachs überzogen auf der zweiten Trommel aufgewickelt, so wird die Zugscheibe umgestellt, und es beginnt dieselbe Prozedur von neuem, indem man den Docht nunmehr durch die etwas größere Lochung Nr. 2 passieren läßt und auf die erste Trommel wieder aufwickelt. Beim zweiten Durchziehen lagert sich abermals eine dünne Schicht Wachs an den Docht an. Man wiederholt nun das Durchziehen so lange, bis man die gewünschte Dicke erzielt hat. Der ein- oder zweimal durchgezogene Docht heißt Wachsdraht und dient als Ausgangsmaterial für die sog. Wachsstreichlichter. Natürlich ist die Wachskomposition für diese verschieden von der bei der Kerzenfabrikation verwendeten; ferner ist auch der Docht bei den Streichlichtern viel dünner als bei Kerzen.

Bei der Fabrikation von farbigen Weihnachtskerzchen wird der Wachsdraht, wenn er eine genügende Dicke erreicht hat, schließlich noch durch ein zweites, die gefärbte Wachsmasse enthaltendes Bad gezogen. Meistens muß das Durchziehen durch das Farbwachsbad einige Male wiederholt werden, damit die färbende Schicht eine genügende Dicke erhält. Die farbige Wachskomposition wird aus einem etwas besseren und härteren Material zusammengestellt als die den inneren Kern des Wachsdrahtes bildende Masse, welche oft aus minderwertigem, weichem Material besteht. Manche Fabriken setzen dem Farbwachs noch etwas Bienenwachs zu, um den Kerzen wenigstens äußerlich den Geruch nach Bienenwachs zu verleihen.

Der Wachsdraht kann auf kleine Weihnachtskerzchen oder auf lange Wachskerzen verarbeitet werden.

Weihnachtskerzen.

Sollen Weihnachtskerzchen erzeugt werden, so wird der fertig gefärbte Wachsdraht in gleich lange Stücke geschnitten (von z. B. 2 m Länge). Diese werden auf einen Holztisch parallel nebeneinander gelegt und mittels eines scharfen Messers und eines Lineales in kleinere Stücke geteilt, welche etwas länger als die zu fabrizierenden Weihnachtskerzchen sind. Man legt hierauf die abgeschnittenen Stücke in ein Gefäß mit lauwarmem Wasser, damit die Wachsmasse geschmeidig wird, legt alsdann eine Anzahl der so behandelten Stücke parallel nebeneinander auf den Holztisch und hält über das eine Ende ein scharfkantiges Lineal aus Hartholz. Dadurch, daß man die Kerzchen hin und her rollt und das Lineal aufdrückt, wird der Kopf der Kerze gebildet, bzw. ein kleines zylindrisches Stückchen durch das Lineal von dem Docht losgetrennt, so daß der Docht aus der Kerze heraussieht. Indem man mehrere Kerzchen zusammen auf einer glatt polierten Scheibe mit dem unteren Ende aufdrückt, erhält auch dieses Ende der Kerze eine gefällige glatte Form. Die derart fertiggestellten Christbaumkerzchen werden nunmehr je nach Größe und Gewicht in geeignete Schachteln verpackt, und zwar entweder einfarbig oder in Gebinden von verschieden gefärbten Kerzchen.

Wachskerzen nach dem Tunkverfahren.

Soll der Wachsdraht auf große Wachskerzen verarbeitet werden, so schneidet man ihn in Stücke, welche 3 bis 4 cm länger als die herzustellende Kerze sind. In analoger Weise, wie man den Kopf der Weihnachtskerze mittels eines Lineals abtrennt, wird nunmehr von den Wachssträngen je ein 3 bis 4 cm langes Stück losgetrennt, so daß der Docht ca. 3 cm lang frei aus der Kerze hervorsieht. Man befestigt nun die Kerzen an einer Holzscheibe, welche an der unteren Seite eine größere Anzahl von kleinen Häkchen aus Metall trägt, an die man den Docht anhakt. Die Scheibe selbst hängt an einer geeigneten Balkenvorrichtung. Man hat darauf zu achten, daß die Kerzen alle schön gerade und parallel nach abwärts hängen. Bei der Fabrikation dieser Wachskerzen unterbleibt ein Durchziehen durch ein farbiges Wachsbad.

In ein zylindrisches, gut verzinntes Gefäß, das am besten ebenfalls mit einem Dampfdoppelmantel versehen ist, wird die geeignete Wachskomposition im flüssigen Zustande eingetragen. Die Höhe dieses „Tunkgefäßes" muß der Länge der Kerzen entsprechen bzw. noch einige Zentimeter größer sein. Man taucht nun die an der Scheibe hängenden Kerzen in die Wachsflüssigkeit völlig ein, zieht sie

rasch wieder heraus, läßt abtropfen und hängt die Scheibe zum vollkommenen Erstarren der Kerzen wieder an den Balken. Da man eine ganze Reihe solcher Scheiben mit Wachskerzen vorher bereitstellen kann, so kann das Tunken derselben kontinuierlich ausgeführt werden. Hat man dann z. B. die zehnte Scheibe eingetunkt, so ist die erste Scheibe genügend erkaltet, so daß das Eintunken der

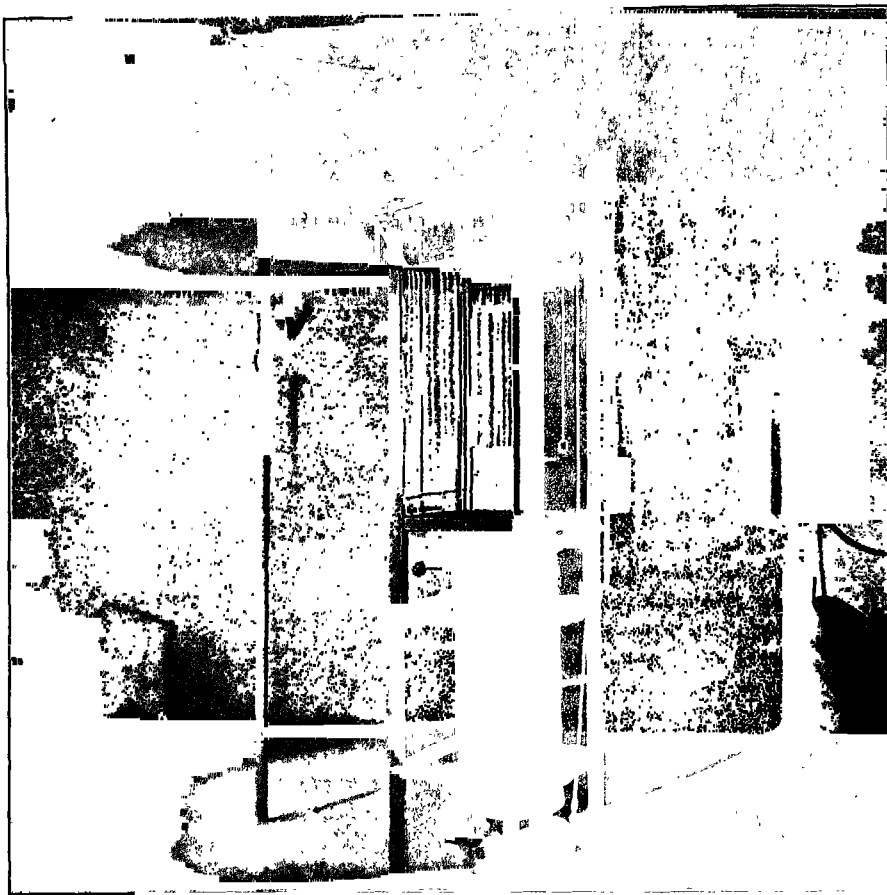



Fig. 122. Kerzentunkmaschine.

Scheiben der Reihe nach wiederholt werden kann. Das Tunken wird so oft wiederholt, bis alle Kerzen an den Scheiben genügende Dicke besitzen.

Tunkmaschine.

Man kann das Tunken der Kerzen auch auf maschinellem Wege vornehmen. Ein hierzu geeigneter Apparat ist die Wachskerzentunkmaschine der Maschinenfabrik K. Hesselbach in Kitzingen a. M., welche in Fig. 122 wiedergegeben ist. Die Tunkscheibchen hängen hier an einem Radkranze, welcher automatisch in langsame Drehung versetzt wird. Ist die Tunkscheibe genau über dem Tunkgefäß angelangt, so senkt sie sich automatisch in dasselbe und steigt wieder empor, um der zweiten Tunkscheibe Platz zu machen. Da in dem Tunkgefäß die Menge der Wachskomposition naturgemäß all-

mählich abnimmt, so kann man aus einem besonderen Vorschmelzer die Wachskomposition kontinuierlich in das Tunkgefäß nachlaufen lassen[1]).

Haben die Wachskerzen die richtige Dicke erlangt, so kann man sie entweder mit einem farbigen Überzug versehen, oder auch, wie früher erwähnt, den letzten Schichten einen Zusatz an Bienenwachs geben, damit die Kerzen den charakteristischen Bienenwachsgeruch erhalten.

Die Kerzen werden dann von den Brettchen genommen, der untere Teil mit einem scharfen Messer abgeschnitten und durch Bearbeitung mit einem Brettchen zu einem Konus abgerundet. Lange Kirchenkerzen müssen im unteren Teil angebohrt werden, um sie auf den mit einem Stifte versehenen Leuchter aufsetzen zu können. Das Anbohren der Kerzen geschieht am besten durch eine geeignete Bohrmaschine[2]). Steht eine solche nicht zur Verfügung, so kann man in kleinen Betrieben auch die unteren Kerzenenden mit einem scharfen Messer abschneiden und mittels eines Konus aus glattem Holz oder Bein vorsichtig ein konisches Loch in die Kerze bohren; natürlich müssen zu dieser Operation noch ziemlich warme bzw. weiche Kerzen verwendet werden, da sie sonst deformiert werden. H. Rübsam (D.R.G.M. 541231) verstärkt die Wandung der Bohrung durch Einlegen eines Metallringes.

Die fertigen Kerzen werden häufig noch verziert, sie werden z. B. lackiert oder mit Abziehbildern versehen. Auch werden aus Wachs gepreßte Verzierungen an ihnen angebracht. Verschönerungsarbeiten, die oft den Grad künstlerischer Leistung erreichen[3]).

Da die Wachsfabrikanten, in Österreich kurzweg „Wachsler" genannt, bestrebt sind, den Wachskerzen des Aussehen aus reinem Bienenwachs bestehender Kerzen zu verleihen, so werden zu diesem Behufe verschiedene Kunstgriffe angewendet, z. B. Zusatz von Farbstoffen, von wachsartig duftenden Stoffen oder von Wachsparfüm selbst.

Ansätze.

Die Hauptmaterialien für die Fabrikation von „Wachskerzen" sind: Ceresin, Paraffin, Stearin, nur selten noch Bienenwachs. Da Ceresin und Paraffin in sehr verschiedener Qualität vorkommen, besonders aber das Ceresin oft durch Paraffinzusatz[4]) stark verfälscht wird, so ist es schwer, eine allgemeingültige Zusammenstellung von Wachskompositionen zu geben.

Das Ceresin soll einen Erstarrungspunkt von ca. 70 bis 73° haben und soll beim Kneten zwischen den Fingern nicht bröckeln, sondern, dem Bienenwachs ähnlich, geschmeidig, weich und etwas klebrig sein. Das Paraffin soll sich ebenfalls beim Kneten nicht mehlig zerreiben, sondern geschmeidig knetbar sein und sich zu Fäden ausziehen lassen. Man verwendet in der Wachszieherei nur sog. Zugparaffin, da sonst die Wachsstränge beim Biegen leicht brüchig werden.

---

1) Über Erzeugung von Wachskerzen nach dem Tauchverfahren (Apparat von Boschetti und Todeschini) vgl. Seifens.-Ztg. 1903, 874. — 2) Vgl. S. 332, Fig. 123. — 3) Anbringung von Schattenrissen auf Kerzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerze mit einer dünnen Wachsschicht überzogen, auf dieser der Schattenriß durch Anpressen mittels eines aufgelegten Papiers od. dgl. festgestrichen und darauf die ganze Kerze durch Eintauchen in ein Bad mit Wachs od. dgl. mit einer dünnen Deckschicht versehen wird (D.R.P. 343956 v. 12. XII. 1920). — 4) Vgl. auch Seifens.-Ztg. 1912, 853, 877 über „Kompositionsceresin", d. h. Mischungen aus Ceresin und Paraffin oder Montanwachs.

Zur Fabrikation von Wachsdraht und Strängen können folgende Wachskompositionen verwendet werden:

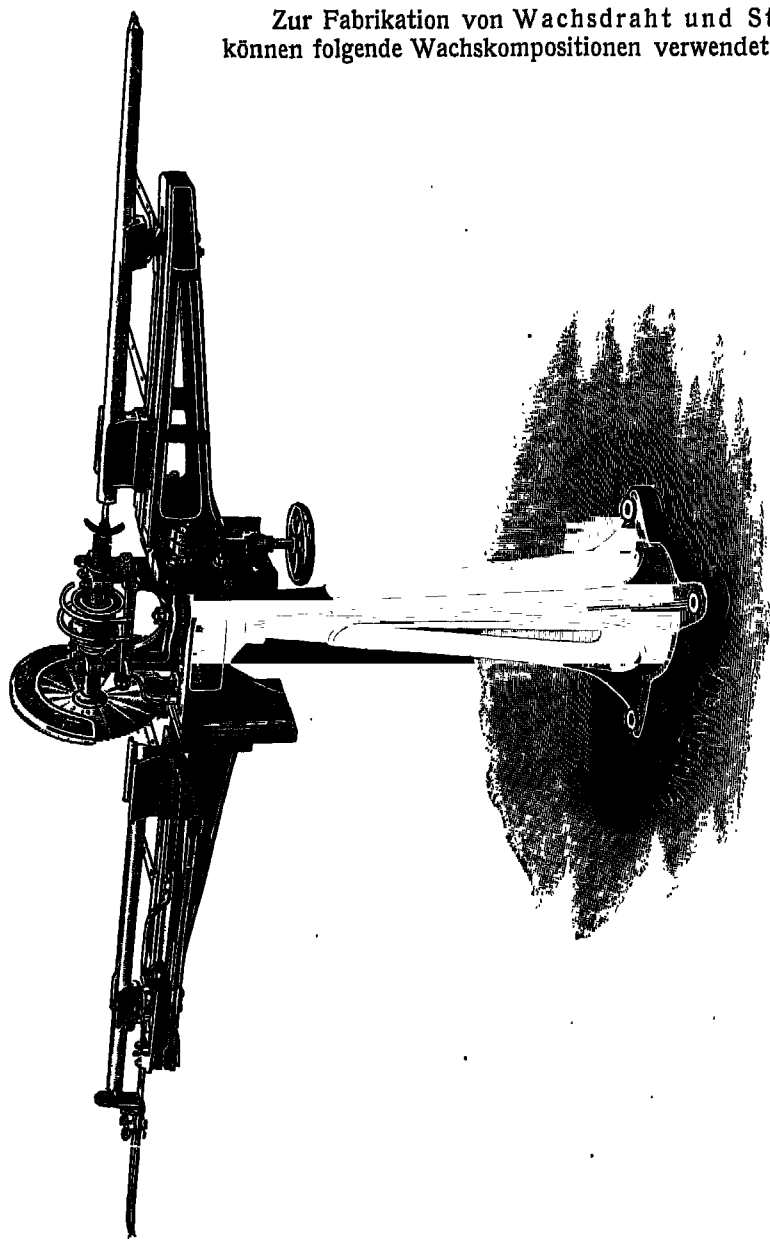



Fig. 123. Kerzensäge, Bohr- und Fräsmaschine.

1. 40 Tl. Ceresin,
   60 „ Paraffin;
2. 70 „ weiches Ceresin,
   30 „ hartes Paraffin.

Ein Zusatz von 1% Lärchenterpentin verleiht der Komposition einen klebrigen, wachsartigen Charakter.

Für den Überzug bzw. die Farbkomposition eignen sich:

3. 30 Tl. Ceresin,
   30 „ Bienenwachs,
   40 „ Zugparaffin (Marke: „Matchparaffin")[1]).

Auch hier ist ein Zusatz von 1% Lärchenterpentin angezeigt.

Für den letzten Überzug von Wachskerzen aus dem Tunkverfahren verwendet man:

4. 60 Tl. weißes Bienenwachs,
   40 „ hartes Paraffin mit

einem Zusatz von 1% Lärchenterpentin.

Die Wachskomposition beim Tunkverfahren ist von wechselnder Zusammensetzung. Gute Ansätze sind z. B.:

5. 10% weißes Ceresin,
   3 „ gebleichtes Karnaubawachs,
   37 „ Paraffin von 52 bis 53° Schmelzp.,
   50 „ Stearin;
6. 10 „ Ceresin,
   5 „ Karnaubawachs,
   25 „ Paraffin,
   60 „ Stearin.

Streichlichte.

Die Masse für die Fabrikation von Streichlichten wechselt ebenfalls sehr in ihrer Zusammensetzung und ist den örtlichen Verhältnissen angepaßt. In Italien, wo ganz dünner Wachsdraht zur Verwendung gelangt, wird die Komposition durch Zusatz von Karnaubawachs, in neuerer Zeit auch Montanwachs, gehärtet (vgl. S. 288). Sie besteht der Hauptmasse nach aus Stearin, wenig Paraffin und einer entsprechenden Menge von Karnaubawachs. In England, wo die Streichlichte viel dicker hergestellt werden, ist die Hauptmasse der Komposition Paraffin, welches durch einen Zusatz von nur wenig Stearin und Karnaubawachs gehärtet wird.

In früheren Zeiten benützte man im allgemeinen viel mehr Ceresin. Die sehr hohen Preise, welche das Ceresin in den letzten Jahren erreichte, zwangen die Fabrikanten, billigere Materialien zur Verarbeitung heranzuziehen. Heute versteht man es bereits, sogenannte „Wachskerzen" zu erzeugen, die nur einen ganz geringen Zusatz von Ceresin enthalten, und deren Gehalt an Bienenwachs überhaupt nur noch nominell ist.

V. Die analytische Rohmaterial- und Betriebskontrolle in Fettspaltungs- und Stearinbetrieben[2]).

Nach F. Goldschmidt und O. Rosauer
neubearbeitet von H. Kantorowicz und M. Naphtali.

Im folgenden sind die wichtigsten in Fettspaltungs- und Stearinbetrieben vorkommenden analytischen Rohmaterial- und Betriebskontrollen zu-

1) Ein Weichparaffin, das zur Imprägnierung von Streichhölzern (match) dient. — 2) Vgl. hierzu auch G. Seifert, Seifens.-Ztg. 1915, 42, Nr. 21 bis 32. Daselbst umfangreiches analytisches Material; ferner H. Dubovitz, Chemische Betriebskontrolle der Stearinfabrikation, Seifens.-Ztg. 1910, 37, 285ff. (auch als Buch erschienen); C. Hájek, Seifens.-Ztg. 1912, 39, 1086.

sammengestellt. Das Hauptgewicht wurde auf die Hervorhebung des Zwecks, welchem die einzelnen analytischen Prüfungen dienen, und auf die Kennzeichnung ihrer Bedeutung für die Gestaltung des Betriebes gelegt. Eine ausführliche Beschreibung der analytischen Methoden ist nicht beabsichtigt. Für die Analyse sind daher Holde. Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1924 und die „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie“, bearbeitet und herausgegeben von der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (abgekürzt Wizöff) E.V. Berlin, Stuttgart 1927, allgemein heranzuziehen.

A. Rohmaterialkontrolle.

a) Analyse der Rohfette.

Probeentnahme.

Wichtig für alle technischen Untersuchungen ist eine richtige Probeentnahme, durch deren Vernachlässigung häufig falsche Ergebnisse erhalten werden. Zur Probeentnahme werden möglichst aus sämtlichen Fässern einer Lieferung Proben gezogen. Ist die Zahl der Fässer zu groß, so zieht man die Proben aus einer systematisch gewählten Anzahl von Fässern. Man bedient sich eines Probestechers oder eines Hebers, und zwar je nach Konsistenz der Rohfette, welcher unter Drehen bis zu der dem Spund gegenüberliegenden Faßwand durchgestoßen wird, und entnimmt einen Kern aus der ganzen Länge des betreffenden Fasses. Bei flüssigen Fetten bedient man sich eines Probehebers. Schmutz und Wasser pflegen sich nämlich meistens auf dem Boden des Fasses, dem Spundloch gegenüber, in größerer Menge anzusammeln, besonders bei solchen Fetten, welche, wie Palmöl, infolge des warmen Klimas des Ursprungslandes, längere Zeit im Fasse flüssig bleiben, so daß der Schmutz Gelegenheit hat, sich völlig abzusetzen. Aus den gezogenen Proben wird durch Zusammenkneten eine gute Durchschnittsprobe hergestellt. Auch bei harten Fetten ist zu starke Erwärmung zu vermeiden, weil dadurch bereits vor der Analyse ein Teil des Wassergehalts verdunsten würde.

Bestimmungen zur Bewertung der Fette.

Der Wert der zur Verarbeitung gelangenden Fette richtet sich nach ihrem Reinfettgehalt, in der Regel als **„Verseifbarkeit“** bezeichnet, d. h. nach dem Gehalt an verseifbaren Glyceriden und Fettsäuren, sowie nach dem Gehalt an „Olein“ und „Stearin“ (über letzteren siehe weiter unten). Von den Verunreinigungen, welche ein Fett enthalten kann, ist ein Teil lediglich wertlos, während gewisse andere Verunreinigungen bei der Verarbeitung des Fettes schädigend bzw. störend wirken. Wasser, Asche und Schmutz vermindern unter allen Umständen die verwertbare Substanz. Die Asche wirkt aber außerdem bei der Verarbeitung dadurch ungünstig, daß sie bei der Läuterung des Fettes eine gewisse Menge Schwefelsäure verbraucht. Besonders störend sind Eiweiß- und Schleimstoffe, welche nach der Spaltung des Fettes durch Bildung sehr beständiger Emulsionen eine glatte Abscheidung des Glycerinwassers verhindern (vgl. S. 13). Unverseifbare Stoffe, welche in kleinen Mengen in fast allen Fetten als natürlicher Bestandteil vorkommen, gehen in das Olein über und vermindern in größeren Mengen dessen Wert (vgl. S. 213). Endlich sind auch z. B. bei Soapstockverarbeitung vorhandene Alkali- oder Kalkseifen u. dgl. zu berücksichtigen, die man nicht ohne weiteres zum verseifbaren Fett rechnen kann[1]). Es ist

1) Vgl. hierzu Naphtali, Seifens.-Ztg. 1925, 85.

deshalb zur Bewertung eines Rohfettes zweckmäßig, folgende Bestimmungen auszuführen:

1. **Bestimmung der „Verseifbarkeit“,**
2. **Wassergehaltsbestimmung,**
3. **Aschenbestimmung,**
4. **Schmutzbestimmung.**

An diese Bestimmungen schließen sich eine Anzahl später zu besprechender an, welche zur Ermittlung der Eigenschaften der Reinfettsubstanz dienen.

1. Bestimmung der Verseifbarkeit.

3 bis 5 g Fett werden mit ca. 10 ccm 25 proz. Salzsäure gekocht, bis das Fett klar obenauf schwimmt und die wäßrige Schicht mineralsauer bleibt. Rechnet man die Seifen nicht zum verseifbaren Fett, so muß hier die Behandlung mit Salzsäure unterbleiben. Das unter dem Fett befindliche Sauerwasser muß Methylorange deutlich rot färben. Das Fett wird mitsamt dem Sauerwasser unter Nachspülen des Kochkölbchens mit Äther in einen Scheidetrichter gebracht. Die Gesamtmenge des Äthers soll 50 bis 75 ccm betragen. Nach Trennung der Schichten wird das Sauerwasser abgezogen und, falls es nicht absolut klar ist, einer zweiten Ausätherung unterworfen. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, mit Wasser oder verdünnter Salzlösung gewaschen, bis das Waschwasser Methylorange nicht mehr rötet und durch ein bis zur Hälfte mit calciniertem Natriumsulfat (sodafrei!) gefülltes Filter in ein gewogenes Kölbchen filtriert. Nach Abdestillieren des Äthers wird bei 60 bis 70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtszunahme des Kölbchens ist das **Gesamtätherlösliche** (A). Die Säure- und Verseifungszahl des Gesamtätherlöslichen wird bestimmt und nun die bei Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene alkoholische Seifenlösung in einen Scheidetrichter gebracht, mit destilliertem Wasser auf einen Alkoholgehalt von 40% gebracht, wieder stark alkalisch gemacht und mit leichtsiedendem Petroläther (bis 70°C übergehend) ausgeschüttelt. Der mit 40proz. Alkohol neutral gewaschene Petrolätherauszug wird abgelassen, destilliert und getrocknet. Der gewogene Rückstand ist das **Unverseifbare** (U).

Das verseifbare Gesamtfett oder die **Verseifbarkeit** (V) ergibt sich als Differenz A—U (Gesamtätherlösliches—Unverseifbares).

Säuert man nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade die mit der Waschflüssigkeit vereinigte, durch das Ausschütteln mit Petroläther vom Unverseifbaren befreite Seifenlösung mit Salzsäure an, so kann man daraus die Gesamtfettsäure in der bei der Seifenanalyse üblichen Weise ausäthern und bestimmen.

NB. Ergibt eine vor Ermittlung der Verseifbarkeit vorgenommene Veraschung, daß das Fett aschefrei ist bzw. keine basische Asche (Oxyde oder Carbonate) enthält, so kann man die Vorbehandlung der Fettprobe mit Salzsäure ersparen, kann das Rohfett unmittelbar in Äther lösen und die ätherische Lösung wie oben weiter behandeln.

Das Unverseifbare (Cholesterin, Phytosterin, Kohlenwasserstoffe usw.). Der Gehalt natürlicher Fette an unverseifbaren Stoffen (Cholesterin, Phytosterin, Kohlenwasserstoffe usw.) übersteigt selten $1^1/_2$%, ein größerer Gehalt legt in manchen Fällen den Verdacht auf Verfälschung des Fettes mit Mineralöl nahe. Bei gewissen Fetten, deren Unverseifbares überwiegend aus Sterinen oder sonstigen hochmolekularen Alkoholen besteht, pflegt die Bestimmung des Unverseifbaren mit Petroläther wegen der geringen Löslichkeit des Unverseifbaren in diesem Lösungsmittel nicht zu richtigen Resultaten zu führen. In derartigen Fällen schüttelt man das Unverseifbare besser mit Äthyläther aus. 5 g Fett werden nach der insbesonders für Trane und Wollfette bestimmten Methode von Fahrion mit 15 ccm alkoh. 2-n-Kalilauge auf dem Sandbade verseift, bis zur Trockne gerührt, mit 50 ccm warmem Wasser und unter Nachspülen mit 10 ccm Alkohol aufgenommen, mit 50, 25, 25 ccm Äther 3 mal ausgeschüttelt. Die 3 Ätherauszüge schüttelt man mit 2 ccm $^n/_2$-Salzsäure (evtl. mehr bis zur sauren Reaktion) aus, entsäuert sie danach mit 7 ccm Wasser und 3 ccm $^n/_2$-Kalilauge, trocknet und behandelt wie unter I, Abs. 1.

Methode Stiepel. Abfallfette und Rückstandsfette, die durch Oxydation stark verändert sind, haben einen wesentlich geringeren technischen Wert als normale Fette. In der Seifenfabrikation ist die unvollkommene Aussalzbarkeit ihrer Alkalisalze nachteilig, in der Stearinindustrie pflegen sie bei der Destillation eine stärkere Teerbildung zu verursachen als normale Fette. Stiepel[1]) hat ein Bewertungsverfahren für Abfallfette auf der Tatsache basiert, daß die „Oxysäuren", unter welcher Bezeichnung die durch Oxydation entstandenen, nicht näher definierten Umwandlungsprodukte ungesättigter Fettsäuren — Stiepel spricht auch von harzartigen Produkten — zusammengefaßt werden, sich in Petroläther nicht lösen. Er schüttelt daher bei der Gesamtfettsäurebestimmung mit leichtsiedendem Petroläther (statt Äthyläther) aus und erhält so den Gehalt an vollwertigen, oxysäurefreien Fettsäuren. Hat man die Gesamtfettsäuren mit Äthyläther ausgeschüttelt, so kann man nach Goldschmidt und Weiß[2]) die vollwertigen Fettsäuren aus den Gesamtfettsäuren mit Petroläther herauslösen und die ungelöst zurückbleibenden Oxysäuren zur Wägung bringen.

2. Wassergehaltsbestimmung.

Qualitative Probe. Wenn das Fett klar geschmolzen ist und dabei keine Wassertropfen am Boden abscheidet, so kann jedenfalls nur sehr wenig Wasser (nämlich gelöst) vorhanden sein. Um auch solches festzustellen, erhitzt man etwa 3 bis 4 ccm Öl oder Fett in einem Reagensglase, dessen Wände vorher mit dem schwach erwärmten Fett benetzt sind, mittels eines kleinen Ölbades unter Umrühren mit dem Thermometer bis 160°. Dabei kondensiert sich das Wasser auf den kälteren, mit Öl benetzten Wandungen des Reagensglases und bildet dort eine Emulsion. Bisweilen stoßen die Öle auch. Spuren Wasser bleiben bei dieser Prüfung unbemerkt. Etwas gelöstes Wasser ist natürlich immer im Öl oder Fett enthalten, das ja bei seiner Herstellung mit Wasser in Berührung kommt. Eine Lieferung könnte deshalb wohl nur beanstandet werden, wenn zu große Mengen ungelöstes Wasser vorhanden sind.

Quantitative Bestimmungsmethoden:

Wohl am verbreitetsten ist die Trocknung von 5 bis 10 g Fett in flacher Schale auf etwa 20 g ausgeglühten Quarzsand im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz.

Als Schnellmethode der Wasserbestimmung in Fetten und Fettsäuren dient die Erhitzung einer Probe von 20 bis 25 g über einer kleinen Flamme.

Das Fett wird dazu in einer ausgeglühten Porzellanschale oder einem Platintiegel mit einem Glasstabe abgewogen und dann unter Umrühren so lange auf dem Drahtnetz erhitzt, bis keine Schaumblasen mehr sichtbar sind und das Fett eben zu rauchen beginnt. Dann läßt man es zur Wägung im Exsiccator erkalten. Der Gewichtsverlust der Schale wird als Wasser gerechnet. Die Methode ist trotz Verdampfens kleiner Mengen flüchtiger Fettsäuren zur Betriebskontrolle ausreichend.

Fette und Fettsäuren mit einem hohen Gehalt flüchtiger Fettsäuren, sowie leicht oxydable, beim Erhitzen an der Luft an Gewicht zunehmende Fettstoffe können nicht nach diesen Verfahren behandelt werden. Man bedient sich daher in Fällen, in denen die Verseifungszahl einer Fettsäure 200 wesentlich übersteigt, einer der folgenden Methoden:

a) Hofmann-Marcussonsche Xylolmethode[3]). Diese ist auch bei kalkseifehaltigen Benzin-Knochenfetten, jedoch nur wenn deren direkte Trocknung ziemlich lange Zeit zu beanspruchen pflegt, empfehlenswert. Die Genauigkeit dieser Methode ist jedoch begrenzt gegenüber der indirekten aus der Differenz zwischen Rohfett und der Summe von Ätherextrakt, Ätherunlöslichem und u. U. Lösungsmitteln, so daß letztere relativ genauer ist

b) Indirekte Bestimmung durch Titration: Der Wassergehalt in Gegenwart flüchtiger Fettsäuren wird durch zwei Säurezahlbestimmungen oder

1) Stiepel, Chem. Rev. 1912, 272; Seifens.-Ztg. 1913, 40, 585; vgl. auch Fahrion, Seifens.-Ztg. 1910, 37, 696, 745. — 2) Goldschmidt und Weiß, Seifenfabrikant 1917, 37. — 3) Vgl. auch Aufhäuser, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 43, 573 (1923).

Verseifungszahlbestimmungen festgestellt, deren eine an der Originalprobe, die andere an einer mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten und dann filtrierten Probe vorgenommen wird. Ist die Probe bei gewöhnlicher Temperatur fest, so muß die Trocknung in ätherischer Lösung vorgenommen und der Äther im Wasserbad bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verjagt werden. Der zu verwendende Äther soll neutral sein. Natürlich wird die Trocknung der zu der Vergleichstitration dienenden Fettsäure vor dem Abwägen derselben vorgenommen.

Beispiel. Die Originalprobe habe die Verseifungszahl 212, die getrocknete Probe die Verseifungszahl 217. Ist x der Prozentgehalt der Originalprobe an trockenem Fett, so gilt: $x : 100 = 212 : 217$, oder $x = \frac{21200}{217} = 97,7\%$. Der Wassergehalt ist $(100 - x)\% = 2,3\%$.

Das hier angegebene Verfahren gestattet streng genommen nur eine rechnerische Ermittlung der durch Behandeln mit Natriumsulfat und Filtration des Öls bzw. der ätherischen Lösung entfernten Fremdstoffe. Sofern das Fett außer Wasser noch ätherunlösliche Verunreinigungen enthält, die bei der Filtration entfernt werden, müssen diese nach 4 bestimmt und von dem indirekt ermittelten „Wassergehalt" subtrahiert werden, um den wahren Wassergehalt zu erhalten. Bei Fettsäuren und leicht oxydablen Fetten wird (nach Chem. Rev. 1913, 305) Xyloldestillation oder Erhitzen im CO_2-Strom und Wägen im $CaCl_2$-Rohr empfohlen.

3. Aschenbestimmung.

Der Aschengehalt der Fette rührt von mineralischen Beimengungen her, die als anorganische Salze oder in Form von Seifen vorhanden sein können.

Die Veraschung führt man im allgemeinen so aus, daß 5 bis 20 g Fett je nach dem vermuteten Aschengehalt in einem Platin-, Nickel- oder Porzellantiegel mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt werden, bis die Oberfläche von selbst weiterbrennt. Erlischt die Flamme, so erhitzt man vorsichtig weiter, bis die ganze Masse verkohlt ist, dann erst wird mit starker Flamme (mit dem Gebläse oder unter Überleiten von Sauerstoff) geglüht, bis die Kohle verschwindet, und schließlich der Aschenrückstand gewogen. Backt die verkohlte Masse zu harten Krusten zusammen, so zerdrückt man diese in der Schale vorsichtig mit dem rundgeschmolzenen Ende eines Glasstabs. Das Glasstabende wird dann mit einem ganz kleinen Stückchen aschearmen Filterpapiers abgewischt und dies Papier mit der übrigen Asche verascht.

Ein größerer, vorwiegend aus Kalk neben etwas Eisenoxyd bestehender Aschengehalt pflegt bei manchen Benzinknochenfetten vorzukommen. Derartige Fette pflegen in der Regel auch bedeutende Mengen Wasser zu enthalten, das durch die Kalkseifen mit dem Fett emulgiert ist und diesem eine zu helle Farbe verleiht.

Qualitativ verrät sich ein Kalkseifengehalt durch Trübung der verdünnten petrolätherischen Lösung des Fettes. Ein Gehalt an Alkaliseifen wird durch Trübung der Lösung von 2 bis 3 g Fett in 15 bis 20 ccm Aceton erkannt[1]).

4. Bestimmung der Verunreinigungen.

Die Rohfette enthalten sowohl mechanische als auch gelöste Verunreinigungen, von Herstellung und Transport herrührend, wie Schmutz, Pflanzenbestandteile, Zellfragmente usw. Sie werden aber auch bisweilen absichtlich verunreinigt (vgl. Band II die betr. Monographien). Um diese Stoffe, die beim Fettspaltungsbetriebe häufig durch Emulsionsbildungen usw. (vgl. S. 13) schädlich wirken können, zu ermitteln, trocknet man den bei der Bestimmung des Ätherextraktes zurückbleibenden Filterrückstand bei 105°. Die Zusammensetzung der Verunreinigung erkennt man häufig durch den bloßen Augenschein oder mit Hilfe einer Lupe.

1) Stiepel, Seifens.-Ztg. 1913, 40, 200.

Zu beachten ist, daß auch Kalkseifen und sonstige Seifen je nach der angewandten Menge Lösungsmittel mehr oder weniger vollkommen unlöslich sind. Der wirkliche Gehalt an Verunreinigungen wird bei seifenhaltigen Fetten daher erhalten, indem man den Inhalt des Filters mit Salzsäure kocht, ausäthert, die Fettsäure wiegt und vom Ätherunlöslichen in Abzug bringt.

Bestimmungen zur Ermittlung der Eigenschaften der Reinfettsubstanz.

Man ergänzt die im vorhergehenden angeführten Bestimmungen in der Regel durch Ermittlung folgender Größen:

5. **Erstarrungspunkt,**
6. **Jodzahl, evtl. Rhodanzahl,**
7. **Hehnerzahl,**
8. **Glyceringehalt.**

Diese Bestimmungen geben Aufschluß über die Beschaffenheit der Fettsubstanz selbst. Die Bestimmungen 5. und 6. gestatten einen Schluß auf die Menge des in dem Fett enthaltenen „Oleins" und „Stearins", sind daher zur Bewertung des Fettes in Stearinbetrieben ebenfalls unerläßlich.

5. Erstarrungspunkt (Titer).

Von großer Bedeutung für die Stearinindustrie ist die als „Titertest" bezeichnete Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren.

In der Regel wird es sich empfehlen, beim Einkauf des Rohmaterials die zur Kontrolle dieser Kennzahl zu benutzende Methode kontraktlich festzulegen, da die einzelnen Methoden verschiedene Resultate geben und in den verschiedenen Ländern verschiedene Methoden konventionell sind. Eine bequeme Methode ist die Bestimmung im Shukoffschen Apparat.

Das Fett wird mit Kalilauge verseift, die Seifenlösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und an den abgeschiedenen und gewaschenen Fettsäuren der Erstarrungspunkt bestimmt. Dies ist die unter dem Namen „Titerbestimmung" handelsübliche Methode der Bewertung von Fetten nach dem Erstarrungspunkt. Sie ist der direkten Bestimmung des E.P. am ursprünglichen Fett vorzuziehen, weil letzterer von Zufälligkeiten (Säurezahl des Fettes usw.) abhängig ist.

Eine einfache, schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, die jedoch, weil ziemlich ungenau, nur im Betriebe anwendbar ist und in der Hand verschiedener Beobachter nicht immer dieselben Werte gibt, ist im Kapitel „Untersuchung des Paraffins" angegeben und dürfte zur schnellen Orientierung gute Dienste leisten[1]).

Der Erstarrungspunkt bietet einen gewissen Anhalt für die Schätzung des Gehaltes des Fettes an festen Fettsäuren und der demgemäß zu erwartenden Ausbeute an Stearin (vgl. jedoch S. 274). Ergänzt wird diese Bestimmung durch die Bestimmung der

6. Jodzahl.

Da nur die flüssigen Fettsäuren (bei den in der Stearinindustrie verwendeten Fetten kommt wesentlich die Ölsäure in Betracht) Jod addieren, so läßt sich aus

1) M. Dittmer (Chem. Umschau 1927, 34, 258) beleuchtet die Unterschiede, die sich in den Literaturangaben über den Erstarrungspunkt fester Fette finden, wofür die Differenz verantwortlich gemacht wird, die sich bei der Feststellung des Erstarrungspunktes der Fette nach der Methode von Shukoff und nach anderen Methoden, z. B. Wolfbauer oder Finkener, ergibt und schließt sich dem Vorschlag der Wizöff auf allgemeine Einführung der Shukoff-Methode an. In den Fällen, wo es nur auf die Zusammensetzung der Fettsäuren des Talges ankommt, ist der Titer maßgebend, wo aber die Zusammensetzung der Glyceride interessiert, der Erstarrungspunkt nach Shukoff.

der Jodzahl der Ölsäuregehalt annähernd errechnen. Reine Ölsäure hat eine Jodzahl von 90,1. Auf S. 352 ist die Bestimmung von Stearin- und Palmitinsäure aus der Verseifungszahl beschrieben.

Als Methoden zur Bestimmung der Jodzahl ist in erster Linie das Verfahren nach Hanus[1]), sodann für die Betriebskontrolle insbesondere die Schnellmethode von Margosches zu empfehlen. Ferner kommen in Betracht: Die Methode von Rosenmund und Kuhnhenn[2]), die Pyridinsulfatdibromid verwendet, zuverlässige Resultate ergibt, sich aber, vielleicht wegen der etwas umständlichen Darstellungsweise der Titerlösung, bisher nicht in größerem Maßstab eingeführt hat. — Für die Methode nach Hanus ist die in den „Einheitsmethoden", S. 41 gegebene Vorschrift zu verwenden. Der Titer der Hanuslösung ändert sich im allgemeinen um weniger als 0,075% pro Tag. An warmen Tagen empfiehlt sich Nachprüfung. — Die Hanuslösung verändert sich durch Auskrystallisation bei Temperaturen unter 15° C. — Über die Methode von Margosches gibt dessen unten zitiertes Buch eingehende Auskunft. Sie hat sich bei zahlreichen Nachprüfungen bisher im wesentlichen gut bewährt. Eine allgemein anwendbare Vorschrift zur Bestimmung der Jodzahl nach der Schnellmethode[3]) lautet: In eine Schüttelflasche (500 ccm) werden ca. 0,10 bis 0,12 g von fetten Ölen oder 0,2 bis 0,4 g von festen Fetten nach der Methode des Zurückwägens eingewogen und diese Einwage auf dem Wasserbade (50 bis 60° C) in Alkohol (ca. 10 bis 15 ccm) aufgelöst. Nach erfolgter vollkommener Auflösung werden 25 ccm einer $^{n}/_{5}$-alkoholischen Jodlösung zugefügt und umgeschwenkt. — Hierauf werden 100 bis 200 ccm destilliertes Wasser von einer Temperatur von ca. 20 bis 50° zugesetzt — die Schüttelflasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel zur Vermeidung evtl. Jodverluste sofort verschlossen —, einige Male umgeschwenkt und nun 5 Minuten stehengelassen, worauf ohne Kaliumjodidzusatz mit einer $^{n}/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator der Jodüberschuß zurücktitriert wird. (Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff hat nur zu erfolgen, wenn es sich um dunkles Versuchsmaterial handelt oder die ausgeschiedene Jodmenge groß ist.) Der Blindversuch wird unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Über die für gewisse Fälle heranzuziehende „Rhodanzahl" vgl. Kaufmann[4]).

---

1) Hanus, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 913; Bohrisch und Kürschner, Ap.-Ztg. 1918, Nr. 46 bis 51; weitere Literatur s. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 1924, S. 581; s. auch Naphtali, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1925, 44, 77. — 2) Rosenmund und Kuhnhenn, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1923, 46, 154. — 3) Margosches, Die Jodzahlschnellmethode und die Überjodzahl der Fette. Stuttgart 1927. Überjodzahl nennt Margosches eine nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Jodzahl, die sich ergibt wenn man das Gemisch statt 5 Minuten 24 Stunden stehen läßt. Aus diesen beiden kann eine Differenz-Jodzahl errechnet werden, die es nach den von Margosches bisher durchgeführten Studien gestatten soll, Schlüsse auf den Gehalt eines Öles an verschiedenen Ölen gleicher oder ähnlicher Jodzahl (z. B. Olivenöl und Rizinusöl) zu ziehen. Hier kann einstweilen auf diese theoretisch und praktisch interessanten noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen (a. a. O. S. 126—173) nur verwiesen werden. Die letzte Arbeit des 1928 verstorbenen Forschers betrifft: Azeton als Fettlösungsmittel für die Jodzahlschnellmethode (Margosches, B. Krakowetz u. F. Schnabel. Chem. Umschau. 1928, S. 300). — 4) Nach Kaufmann, Arch. d. Pharm. u. Ber. d. pharm. Gesellsch. 1925, 263 (35), 675; Berl. Ber. 1924, (57), 925, lagern ungesättigte Fettsäuren mit 2 Doppelbindungen das freie Rhodan nur an eine Doppelbindung an, so daß der auf Jod umgerechnete Rhodanverbrauch (RhZ), die sog. rhodanometrische Jodzahl, dieser Fettsäuren nur die Hälfte der Jodzahl nach Hanus (JZH) beträgt. Über das Verhalten der Fettsäuren mit mehr als 2 Doppelbindungen und über die gravimetrischen Ver-
gl[illegible] Öle ist [illegible] noch nicht [illegible] Brom [illegible] in 500 g

7. Hehnerzahl.

Der Gesamtgehalt des Rohfettes an wasserunlöslichen Fettsäuren wird durch die Bestimmung der Hehnerzahl festgestellt[1]).

8. Glyceringehalt[2]).

Schließlich muß auch der Glyceringehalt des Fettes bestimmt werden. Man bedient sich dazu entweder der indirekten Methode der Titration mit Ätzkali[3]) oder verseift das Fett mit alkoholischer Kalilauge, scheidet die Fettsäuren nach Verdünnen der Seifenlösung mit Wasser durch Schwefelsäure aus und bestimmt das Glycerin im schwefelsauren Filtrat direkt, am bequemsten nach Hehner-Steinfels. Diese direkte Glycerinbestimmung wird sich besonders bei Abfallfetten empfehlen, welche oft innere Ester oder Lactone von

Tabelle 34. Diverse Talgsorten (Eisenstein u. Rosauer)[4]).

Herkunft	Wasser %	Asche %	Säurezahl	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Freie Fettsäure als Ölsäure ber.	Neutralfett %	Glycerin %	Jodzahl	Titer der Fettsäuren °C
Pariser Ausschnitttalg	0,43	0,01	4,6	197,0	95,0	2,33	97,8	10,52	42,6	44,6
Wiener Ausschnitttalg	0,26	0,01	9,0	196,8	94,8	4,46	95,6	10,32	40,5	42,3
Wiener Ausschnitttalg	0,42	0,07	7,9	196,1	—	3,96	96,1	10,29	41,9	43,4
Wiener Ausschnitttalg	0,21	0,01	10,0	198,4	95,7	4,83	95,2	10,31	43,6	43,3
Budapester Ausschnittalg . . .	0,35	0,01	6,2	197,6	95,6	3,17	96,9	10,46	37,5	45,2
Grazer Kerntalg .	0,23	0,02	38,1	196,3	96,0	18,70	81,3	8,65	35,5	46,8
Triester Kerntalg .	0,49	0,01	8,1	190,6	94,7	3,90	96,1	9,98	32,7	47,1
Dalmatiner Kerntalg										
Hammeltalg . . .	1,64	0,04	22,2	202,5	93,9	10,52	89,5	9,86	31,0	49,8

wasserfreiem, über P_2O_5 dest. Eisessig Sdp. 118/120° C gelöst (A). 24,25 g über P_2O_5 getrocknetes Bleirhodanid werden in 500 g wasserfreiem Eisessig suspendiert (B). A wird nach B allmählich unter Schütteln eingetragen und vom Bleirhodanid und Bleibromid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Die so filtrierte $n/_{10}$-Rhodanlösung wird mit 5proz. KJ-Lösung und $n/_{10}$-Thiosulfat auf Titer gestellt und ist etwa 14 Tage haltbar. 0,1 bis 0,2 g Fettsäure (Neutralfett benötigt 20 ccm CCl_4 über P_2O_5 2mal dest.) werden mit 20 ccm $n/_{10}$-Rhodanlösung unter Licht- und Luftabschluß 20 Stunden in Reaktion gebracht, in 20 ccm 5proz. KJ-Lösung quantitativ überführt: a g Fettsäure, 20 ccm $n/_{10}$-Rhodanlösung, aus 20 ccm KJ-Lösung ausgeschiedenes J zurücktitriert mit b ccm $n/_{10}$-Thiosulfat. Wenn 1 ccm Thiosulfat = 0,0137 Jod, so $RhZ = \frac{0{,}0137 \cdot (20 - b)}{a}$.

Aus der Diskrepanz zwischen JZH und RhZ errechnet sich der Gehalt an ein- und zweifach ungesättigten Fettsäuren, soweit nicht Fettsäuren mit mehr als 2 Doppelbindungen beigemischt sind (Privatmitteilung Kaufmann). (Modification s. a. Chem.-Ztg. 1927, Nr. 69, 71.)

1) Vgl. hierzu F. Goldschmidt, Ztschr. dt. Öl- u. Fett-Ind. 1920, 40, 406. — 2) S. Grün, a. a. O., S. 513ff. und Wizöff, S. 82. — 3) Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl: Siehe Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette. — 4) Seifens.-Ztg. 1909, 36, 191; ferner Chem. Rev. 1909, 16, 56.

Tabelle 35. Rindertalg.

	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Titer)	
Rindertalg von den Lungen	42,2	45,0°	1)
Rindertalg von den Bandeln	41,4	44,9	1)
Rindertalg vom Netz	42,1	44,6	1)
Rindertalg von den Taschen	48,3	40,7	1)
Rindertalg, Bankausschnitt	48,2	40,5	1)
Gewöhnlicher Talg		44,0	2)
Rindertalg (Nierentalg)		45,5	2)
Pariser Talg		43,5	2)
Russischer Talg		43,5	2)
Rindertalg (Odessa)		44,5	2)
Talg aus New York		43,2	2)
Rindertalg (Buenos Ayres)		44,5	2)
Florentiner Talg		44	2)
Wiener Talg[1])		44,5	2)
Rindertalg[2])		42,8	2)
Rindertalg		44,5	2)

Tabelle 36. Erstarrungspunkte von Fettsäuren aus Talg und Fetten, welche zur Verfälschung von Rindertalg dienen können. (Nach de Schepper und Geitel.)

Talg	40—46°	Baumwollstearin	40,1°
Oleomargarin	38—44°	Baumwollsamenöl	34 °
Preßtalg	50,5°	Kokosnußöl	23 °
Suif d'épluchures	40,7—42,3°	Stearin grease	44 °

Tabelle 37. Hammeltalg.

Autor		Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Titer)
Pastrovich	Türkischer Hammeltalg	33,7	47,1
Pastrovich	Dalmatinischer Hammeltalg	35,6	48,6
Pastrovich	„ „	35,8	47,3
Pastrovich	„ „	36,9	49,6
Eisenstein und Rosauer	„ „	31,0	49,8
	Hammeltalg von Orenburg		42,4[3])
	Hammeltalg aus dem Süden		46,8[3])
	Hammeltalg		46,1[4])
	Gewöhnlicher Hammeltalg		46[4])
	Hammeltalg, Nierenfett		48
	Hammeltalg (Odessa)		45[4])
	Hammeltalg (Buenos Ayres)		45[4])

Oxyfettsäuren enthalten, durch deren Esterzahl ein Glyceringehalt vorgetäuscht wird. Ebenso ist auch bei Ricinusöl diese Fehlerquelle zu beachten.

Die Tabellen 34—38 geben eine **Übersicht über die Eigenschaften** einiger wichtiger, in der Stearinindustrie verarbeiteten **Rohfette**; weiteres vgl. Bd. II dieses Handbuches.

1) Nach Dalicans Methode bestimmt. — 2) Von Pastrovich nach Wolfbauers Methode bestimmt. — 3) Nach Shukoffs Methode bestimmt. — 4) Nach Dalicans Methode bestimmt.

Tabelle 38. Zusammensetzung verschiedener Palmöle nach Duclos[1]).

Herkunft des Öles	Wasser und Unreinigkeit %	Glycerin %	Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Titer)
Accra	2,41—6,00	6,55	43,5
Addah	3,18	7,90	43,7—44,6
Aghweye Anaboe	3,43	6,00	44,0
Appam	5,0—6,0	4,00	43,6
Benin	1,70	7,40	43,9
Bonny e Opo	4,30	8,45	44,5
Brass	2,70—4,40	6,00	43,8
Camerun	2,40	8,60	44,1
Congo	1,60	1,00	46,4
Danve e Dress	4,56	8,00	40,0
Dixcove	9,00	5,00	42,5
Fernando Po	6,00—8,00	6,00	44,5
Grand Bassa	2,50	8,00	41,0
Grand Popo	1,35—2,50	7,15	43,0
Half Jack	2,10	8,25	40,2
Lagos	0,90	8,85—9,50	44,2
Lahoo	5,60	7,40	40,2
Loanda	2,50	8,00	44,5
Monrovia	12,70	6,10	41,4
New Calabar	3,94	5,0—6,7	44,7
Niger	2,80	5,0—5,8	44,4
Old Calabar	2,56	8,65	43,9
Petit Popo	2,90	8,00	43,7
Quittah	3,60	7,50	43,0
Rio Pongo	3,41	8,00	43,0
Saltpond	7,1—17,0	2,50	44,7
Sherboro	3,50	7,1—8,0	42,7
Sierra Leona	6,30	7,0	43,1
Whidah	0,50—1,15	8,0—8,3	43,3
Winebbah	5,0	3,0—6,0	43,5

Erstarrungspunkte von Fettsäuren aus Talg und Fetten, welche zur Verfälschung von Rindertalg dienen können. (Nach de Schepper und Geitel.)

Tabelle 39. Cottonstearin (Cottonölmargarin.)

Autor	Spez. Gew.	Erstp.	Schmelzp.	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Maumené-Z.
De Negri u. Fabris	—	16—22°	26—29°	—	88,7	96,3	48°
Hart	0,867 (100°)	—	30—31°	194,6°	—	95,5	
Muter	0,9115—0,9120 (37,7°)	—	32°	—	—		
Schädler	0,9230 (15°)						
Meyer							
Schweitzer u. Lungwitz					99,2-103,8		
Wiß					88,3—95,0		
Fettsäuren							
De Negri u. Fabris		21—23°	27—31°		94,3		

1) S. a. Bd. II (I. Aufl.), S. 581 (1920).

b) Hilfsstoffe.

Als Hilfsstoffe kommen in erster Linie die zur Fettspaltung verwendeten Metalloxyde für die analytische Kontrolle in Betracht, ferner die in fast allen Stadien der Fabrikation verwendete Schwefelsäure und die für die Glycerinfabrikation benutzten Chemikalien. In der Kerzengießerei sind die Hilfsstoffe, wie z. B. die Präpariersalze für den Docht und die Farbstoffe zum Färben des Kerzenmaterials zu prüfen.

1. Gebrannter Kalk.

100 g Kalk werden zu Brei gelöscht, der Brei im Meßkolben auf $^1/_2$ l aufgefüllt. Hiervon werden 100 ccm herauspipettiert und wieder auf $^1/_2$ l aufgefüllt. Von dieser verdünnten Lösung werden 25 ccm = 1 g Kalk mit Phenolphthalein als Indicator mit Normalsalzsäure auf Farblos titriert. 1 ccm Normalsalzsäure = 0,02806 g CaO. (Langsam, immer unter gutem Umschütteln arbeiten!)

Qualitativ pflegt man den Kalk, sofern er nicht rein weiß ist, auch noch auf Anwesenheit von Eisen zu prüfen. Man versetzt dazu die Lösung des Kalkes in eisenfreier Salzsäure mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium und gewinnt aus der Stärke der Rotfärbung bzw. der Berlinerblaubildung ein annäherndes Bild vom Eisengehalt der Probe.

2. Magnesia.

Die Probe wird bei 100 bis 110° im Trockenschrank getrocknet. Der Gewichtsverlust ist Feuchtigkeit.

Durch Glühen der getrockneten Probe wird der Gehalt an Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt, während in einer anderen Probe der Gesamtgehalt an Magnesiumoxyd durch Auflösen der Probe in titrierter Salzsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Säure mit Normalalkalilösung festgestellt wird.

Der Gehalt an freiem Magnesiumoxyd ergibt sich, wenn man von dem Gesamtmagnesiumoxyd die der gefundenen Kohlensäure äquivalente Menge gebundenes Magnesiumoxyd subtrahiert (1% CO_2 = 0,92% gebundenes MgO).

Gute Magnesia soll über 90% freies MgO enthalten.

Da die Magnesia in der Regel eisenhaltig ist, empfiehlt es sich, auch hier qualitativ auf Eisen zu prüfen. Die Verwendung stark eisenhaltiger Qualitäten ist, besonders in den Fettspaltungsbetrieben der Seifenindustrie, nicht zu empfehlen.

C. Hájek[1]) fand bei Untersuchung einer Magnesia folgende Werte: MgO 85,4%, $MgCO_3$ 5,7%, $MgSO_4$ 4,2%, Fe_2O_3 2,3%, Sand 0,9%, H_2O 1,6%, CaO Spuren. Ein größerer Gehalt an $MgSO_4$ wird bei der Verwendung durch Barytzusatz kompensiert[2]).

3. Zinkoxyd.

Die Untersuchung wird genau wie die der Magnesia ausgeführt (1% CO_2 = 1,85% gebundenes ZnO).

Eine häufige, in kleineren Prozentsätzen die Verwendbarkeit von ZnO nicht beeinträchtigende Verunreinigung ist ein Bleigehalt, der nach den üblichen Methoden bestimmt wird.

Eine Prüfung auf Arsen, das, besonders in geringeren Marken, vorkommen kann, wird in der salzsauren Lösung mit Hilfe der Gutzeitschen Reaktion oder ihrer Modifikation von Lehmann und Flückiger vorgenommen. Die Probe wird ebenso ausgeführt wie die Prüfung des Glycerins auf As (siehe S. 137). Arsen geht in das Glycerin und beeinträchtigt dessen Verwendbarkeit, soll daher in merklichen Mengen nicht vorkommen.

---

1) Hajek, Seifens.-Ztg. 1912, 39, 110. — 2) Analysen von gebranntem Magnesit s. Kallauner, Chem.-Ztg. 1912, 36, 711.

4. Zinkstaub.

Wertbestimmend ist der Gehalt an metallischem Zink, der durch die reduzierende Wirkung des Präparats auf Chromsäure bestimmt wird. Ein gutes Fabrikat soll einen Metallgehalt von etwa 90% haben.

Analyse. Man löst 40 g analysenreines Kaliumbichromat zu einem Liter auf. Zum Zurücktitrieren des nicht reduzierten Bichromats dient eine Ferrosulfatlösung, welche 200 g unverwitterten Eisenvitriol und ca. 100 g Schwefelsäure im Liter enthält. Zur Titerstellung werden 20 ccm Eisenlösung mit 50 ccm Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure verdünnt und Bichromatlösung zugesetzt, bis die Tüpfelprobe mit Ferricyankali auf einer Porzellanplatte keine blaue oder grüne Färbung mehr gibt.

Zur Analyse werden 0,5 g Zinkstaub mit 50 ccm Bichromatlösung und 5 ccm Schwefelsäure (1:3) angesetzt, nach gutem Umrühren weitere 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt und während einer Viertelstunde häufig umgerührt. Wenn alles gelöst ist, setzt man 100 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm Schwefelsäure und 25 ccm Eisenlösung zu, titriert dann weiter (aus der Bürette) mit der Eisenlösung, bis die Tüpfelprobe mit Ferricyankali eine deutliche Blaufärbung gibt und titriert mit Bichromat auf Farblos zurück. Man zieht von der Gesamtmenge des Bichromats die dem Ferrosulfat entsprechende Anzahl Kubikzentimeter ab. Das in den übrigbleibenden Kubikzentimetern Bichromatlösung enthaltene Bichromatgewicht, mit 0,6662 multipliziert, ergibt den Gehalt an metallischem Zink.

5. Schwefelsäure.

Für Schwefelsäure zur Läuterung und Dochtbeizung ist Arsenfreiheit zu fordern, die mit Hilfe der Gutzeitschen Probe (vgl. S. 137) oder ihren Modifikation (siehe o. unter 4) festgestellt wird. Arsenfreiheit ist auch nötig bei Benutzung der Säure zur Wasserstoffentwicklung für Bleilöterei.

6. Präpariersalze.

Ammonsulfat und Ammonchlorid sollen säurefrei und restlos flüchtig sein. Ammonphosphat soll tonerdefrei sein (Prüfung der Lösung mit Ammoniak, wobei kein Niederschlag entstehen soll).

Die Borsäure soll klar wasserlöslich sein.

7. Farbstoffe.

Die von den größeren und renommierteren Farbenfabriken in den Handel gebrachten „fettlöslichen Anilinfarben" pflegen allen billigen Anforderungen zu entsprechen. Die Farbstoffe sollen beim Veraschen keinen größeren Rückstand geben und ebenso beim Extrahieren mit Alkohol keine Salze oder Dextrin als unlöslichen Rückstand hinterlassen. Salze (NaCl oder Na_2SO_4) werden in bekannter Weise identifiziert. Dextrin durch Invertieren mit verdünnter Säure in Dextrose verwandelt und in der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

Über die Ausgiebigkeit der Farbstoffe orientiert man sich am besten, wie in der Textilindustrie, durch eine Probefärbung (von Kerzenmaterial), die mit einem Typmuster verglichen wird.

B. Die analytische Betriebskontrolle.

Allgemeines.

Die Verarbeitungsstadien der Fette vor und nach der Läuterung, vor und nach der Spaltung, nach der Destillation und während der Preßarbeit sollen allgemein genau analytisch erfaßt werden. In erster Linie dienen hierfür die hinreichend

raschen Methoden der Säure- und Verseifungszahl und des Titers. Außerdem beurteilt man die Eignung der Fettsäuren für die Pressung oder die Brauchbarkeit des Stearins zum Kerzengießen nach dem Aussehen, der Krystallisation und Fingerdruckproben. Fehler, welche eine Wiederholung oder Fortsetzung der jeweils kontrollierten Operation notwendig machen, müssen durch die zuverlässige analytische Kontrolle aller Betriebsteile zwangläufig erfaßt werden.

So ist die analytische Kontrolle von großer Wichtigkeit für die sofortige Aufklärung vorgekommener Fehler.

Die Analysenergebnisse stellt man, um eine bessere Betriebsübersicht zu haben, zu **Tabellen** zusammen, in welche auch die Ergebnisse der Rohfettanalysen aufgenommen werden. Diese Tabelle enthält den Erstarrungspunkt, den Gehalt an Unverseifbarem, die Esterzahl und konstante Esterzahl (vgl. S. 347), sowie die Jodzahl vom Rohmaterial, den saponifizierten, acidifizierten und destillierten Fettsäuren, sowie vom Olein, berechnet auf wasser- und aschenfreie Substanz. Außerdem wird die Hehnerzahl des Rohfettes in die Tabelle aufgenommen. Außer diesen analytischen Daten trägt man in die Tabellen zweckmäßig noch die verarbeiteten Mengen von Roh- und Hilfsmaterialien, sowie die Ausbeute an Stearin, Olein, Pech und Glycerin ein. Fügt man zu diesen Angaben noch weitere Kolumnen über den Kohlen- und Wasserverbrauch, die spezifizierten Arbeitslöhne, Reparaturkosten und spezifizierte Generalspesen hinzu, so bietet eine derartige Tabelle auch für die wirtschaftliche Beurteilung des Betriebsergebnisses die wichtigsten erforderlichen Angaben.

Bei der Betriebskontrolle werden in der Regel folgende Analysen ausgeführt:

1. Die Untersuchung des Spaltungsgrads und der Reinheit der saponifizierten Fettsäure,

2. die Bestimmung des Acidifikationseffekts,

3. die Kontrolle des Aschengehalts und der Reinheit der zu destillierenden Fettsäure,

4. die Untersuchung der destillierten Fettsäure,

5. die Untersuchung des gepreßten Stearins und des Pressenablaufs (Olein),

6. die Untersuchung der Glycerinwässer und des Glycerins,

7. die Untersuchung des Destillationsrückstands.

1. Der Spaltungsgrad der saponifizierten Fettsäure[1]).

Qualitativ stellt man das Vorhandensein einer genügenden Spaltung bzw. die Abwesenheit größerer Mengen Neutralfett folgendermaßen fest:

Ungefähr 2 ccm Fettsäure (die bei Autoklavenspaltung mit Säure behandelt und mit Wasser gewaschen sein muß) werden in einem Reagensglas angewärmt und dann mit 6 ccm absolutem Alkohol durchgeschüttelt. Löst sich die Fettsäure nicht klar, sondern bleibt selbst beim Erwärmen eine bleibende Trübung bestehen, so ist die Spaltung noch unzureichend und noch viel Neutralfett vorhanden. Löst sich die Fettsäure klar, so setzt man zu der alkoholischen Lösung etwa 1 bis 2 ccm wässerige Ammoniaklösung; eine hierbei eintretende Trübung zeigt das Vorhandensein von Neutralfett an.

---

1) Vgl. auch S. 8, Tabelle. Die im nachfolgenden gegebenen Bezeichnungen weichen von den von Bornemann gegebenen, weniger gebräuchlichen, teilweise ab. Es ist:

$S = N$ bei Bornemann
$s = E$,, ,,
$V = V$,, ,,
$x = y$,, ,,
$y = y_1$,, ,,

Bei Ricinusölfettsäuren beweist natürlich die Prüfung der Alkohollöslichkeit gar nichts, weil auch neutrales Ricinusöl alkohollöslich ist. Andererseits ist auch die Prüfung mit wässerigem Ammoniak nicht schlüssig, da selbst bei normaler Spaltung, d. h. Zerlegung der Glyceride, sich innere Ester der Ricinolsäure bilden, die durch NH_3 nicht ohne weiteres aufgespalten werden [1]).

Die quantitative Ermittlung des Spaltungsgrades gibt, sofern Säure- und Ätherzahl des Rohmaterials bekannt sind, ein Bild von der erzielten Glycerinausbeute und orientiert, sofern man ohne Acidifikation arbeitet, über die Möglichkeit, die Fettsäure direkt zu destillieren. Bei einem Neutralfettgehalt von mehr als 8% (vgl. S. 212) ist eine Destillation unrationell, daher eine weitere Spaltung der Fettsäure erforderlich. Zur Feststellung des Spaltungsgrades müssen Autoklavenfettsäuren völlig von Seife befreit sein.

Färbt man einige Kubikzentimeter warmes, destilliertes Wasser, denen ein Tropfen halbnormaler Salzsäure zugesetzt ist, mit Methylorange rot, so darf die Farbe beim Schütteln mit etwa 2 ccm geschmolzener Fettsäure nicht in Gelb umschlagen. Ist dies dennoch der Fall, so ist noch Seife zugegen. Eine im Betrieb nicht völlig von Metallseife befreite Fettsäure muß im Laboratorium nochmals mit verdünnter Säure nachgewaschen werden.

Die zur Untersuchung gelangende Probe muß auch frei von Mineralsäure sein. Sie muß evtl. so lange mit Wasser gewaschen werden, bis sie beim Durchschütteln das mit Methylorange gelb gefärbte Waschwasser nicht mehr rötlich färbt. Nach dem Waschen wird die Fettsäure filtriert und bei 100° im Trockenschrank getrocknet [2]). Sofern flüchtige Fettsäuren in größerer Menge anwesend sind, empfiehlt sich die Trocknung mit Natriumsulfat in früher beschriebener Weise (vgl. S. 337).

Der Spaltungsgrad wird nach folgenden Methoden festgestellt:

a) Aus der Säurezahl und Verseifungszahl der Fettsäuren.

Die Bestimmung durch Ermittlung der Säurezahl [3]) (S) und Verseifungszahl (V) wird am häufigsten ausgeführt. Der Spaltungsgrad (x) wird dann üblicherweise [4]) berechnet nach der Formel:

$$x = \frac{100\,S}{V}. \qquad (\alpha)$$

[Es genügt in diesem Falle, die Bestimmungen an einer ungewogenen Probe zu machen und statt der Säure- und Verseifungszahl die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge in die Gleichung einzusetzen [5])].

b) Aus der Esterzahl.

Vielfach wird der Spaltungsgrad, wenn die Verseifungszahl V^1 des verarbeiteten säurefreien Neutralfetts bekannt ist, auch in etwas abweichender Weise berechnet. Man berechnet aus der Differenz der Verseifungszahl V und Säurezahl S, d. h. der Esterzahl E den Neutralfettgehalt y in Prozenten und erhält dann die Prozentzahl der freien Fett-

---

1) Über den Verlauf der Spaltung von Ricinusöl vgl. R. O. Jones, Seifens.-Ztg. 1917, 44, 711. — 2) Vielfach wird in der Praxis bei raschen Analysen von einer Trocknung abgesehen, sofern die Fettsäure nicht gerade durch reichlichen Wassergehalt getrübt ist. Die bei der Analyse ermittelten Werte von Säurezahl S und Verseifungszahl V fallen dann zwar absolut zu niedrig aus, der Fehler kompensiert sich aber bei Berechnung des Spaltungsgrades nach Formel (α). — 3) Die Säurezahl bestimmt man durch Lösen der Fettsäure (2 g) in ca. 30 ccm neutralisiertem Alkohol und Titration mit halb normaler wässeriger Kalilauge. Bei hellen Fettsäuren dient als Indicator Phenolphthalein, bei sehr dunklen Alkaliblau. Neutralfette löst man in neutralisiertem Alkoholäther und titriert mit $^n/_{10}$-Lauge, da hier der Fettsäuregehalt in der Regel gering ist. — 4) Vgl. z. B. B. Lach, „Die Stearinfabrikation", S. 164. — 5) Vgl. Hottenroth, Seifens.-Ztg. 1909, 36, 678.

säuren als $100-y$. Die Berechnung des Neutralfetts aus der Esterzahl erfolgt nach der Gleichung:

$$x = \frac{100\,E}{V_1}, \qquad (\beta)$$

Der Gehalt an freier Fettsäure ist dann $x = (100 - y)\,\%$.

Die Benutzung der Esterzahl als Maß des Neutralfettgehaltes ist bei reinen Fetten mit genügender Annäherung zulässig (vgl. Tabelle 29, S. 212). Bei oxydierten Fetten führt diese Methode allerdings zu Schlüssen von mangelhafter Genauigkeit[1]). Der Neutralfettgehalt erscheint bei solchen Fetten höher, der Spaltungsgrad niedriger, als es in Wirklichkeit der Fall ist, weil die bei der Spaltung in Freiheit gesetzten Oxyfettsäuren durch Kondensation ihrer Hydroxylgruppen mit Karboxylgruppen innere Ester oder sonstige Anhydrisierungsprodukte bilden, welche keine Säurezahl haben, sondern die Esterzahl erhöhen (vgl. auch das über die Spaltung von Ricinusöl oben Gesagte). Will man daher exakt verfahren, so begnügt man sich nicht mit der angegebenen Methode, sondern ermittelt den Spaltungsgrad:

c) Aus der Differenz von Esterzahl und konstanter Esterzahl[2]).

Man bestimmt zunächst wie bei a) Säurezahl S und Verseifungszahl V, aus deren Differenz man die Esterzahl E berechnet. Darauf wird eine zweite Probe der Fettsäure mit überschüssigem alkoholischem Kali verseift, so daß alles Neutralfett mit Sicherheit gespalten wird. Die Seife wird dann mit Schwefelsäure zersetzt und an der auf diese Weise gewonnenen, völlig gespaltenen Fettsäure nach dem Auswaschen mit Wasser nochmals Säure- und Verseifungszahl bestimmt. Enthält das betreffende Fett Oxyfettsäuren, welche zur Bildung von Anhydrisierungsprodukten befähigt sind, so ergibt die Analyse wiederum eine Esterzahl E, die aber in diesem Falle nicht durch Anwesenheit von Neutralfett bedingt sein kann, sondern ein Maß der vorhandenen inneren Ester oder sonstigen Anhydride bietet. Diese Esterzahl wird als **konstante Esterzahl** der Fettsäure bezeichnet. Der Neutralfettgehalt läßt sich aus der Differenz der an der unveränderten Probe erhaltenen Esterzahl und der konstanten Esterzahl berechnen, wenn die Verseifungszahl der Fettart V_1 bekannt ist. Der Gehalt an Neutralfett ergibt sich dann nach der Formel:

$$y = \frac{100 \cdot (E - E_k)}{V_1}\,\%.$$

Der Gehalt an freier Fettsäure (einschließlich innerer Ester usw.) ist:

$$x = 100 - y\,\frac{100\,(V_1 + E_k - E)}{V_1}\,\%. \qquad (\gamma)$$

In der Regel ist aber diese Bestimmung für die Betriebskontrolle zu kompliziert, man begnügt sich deshalb mit folgender abgekürzter Methode der Ermittlung des Spaltungsgrades:

---

1) In der Seifenindustrie ist die Anwendung dieser Methode trotzdem nicht unrationell. Der Seifentechniker untersucht die Fettsäure hauptsächlich, um zu wissen, welchen Anteil der Fettsäure er mit Carbonat und welchen er mit Ätzkali verseifen kann. Die Multiplikation der Säurezahl mit 0,09446 gibt ohne weiteres die zur Carbonatverseifung der freien Fettsäure nötige Menge Ammoniaksoda in Prozenten des Fettsäuregewichts, während die Multiplikation der als Differenz der Verseifungs- und Säurezahl berechneten Esterzahl mit 0,07133 die Prozente Ätznatron angibt, welche zur Verseifung des Neutralfetts und der Lactone erforderlich sind. — 2) Ein Beispiel — Berechnung des Neutralfettgehalts in lactonhaltigem Olein — gibt Stiepel, Seifenfabrikant 1912, **32**, 234.

d) Aus zwei Säurezahlbestimmungen.

Man bestimmt die Säurezahl der Originalprobe S und die Säurezahl der völlig gespaltenen, ausgewaschenen Fettsäure S_1, die durch Zersetzen der mit alkoholischem Kali verseiften Probe mit Schwefelsäure erhalten wird. Das Verhältnis der beiden Säurezahlen gibt den Spaltungsgrad

$$x = \frac{100\,S}{S_1}. \qquad (\delta)$$

Es darf nicht übersehen werden, daß die Definition des Spaltungsgrades nach a α und d δ nicht völlig die gleiche ist.

Der nach d δ bestimmte Spaltungsgrad gibt an, wieviel Prozente freier Fettsäure das Spaltungsprodukt effektiv enthält. Der nach a α) ausgedrückte Spaltungsgrad drückt aus, wieviel Prozente der gesamten, in der Probe enthaltenen Fettsäure, d. h. der Summe von freier und an den Glycerinrest gebundener Fettsäure in freier Form vorhanden sind. Dieser Prozentgehalt bezieht sich also nicht auf das Spaltungsprodukt selbst, sondern nur auf die darin enthaltene Gesamtfettsäure. Da aber außerdem das Spaltungsprodukt noch den der gebundenen Fettsäure äquivalenten Glycerinrest enthält, so ist der Prozentsatz freier Fettsäure im chemischen Sinne, auf das Gewicht der technischen Fettsäure berechnet, kleiner als der nach α) berechnete Spaltungsgrad. Die nach δ) bestimmten Spaltungsgrade sind also niedriger als die nach α) bestimmten. Bei hochgespaltenen Fettsäuren macht der Unterschied der Berechnungsweise allerdings weniger aus, z. B. bei einem Neutralfettgehalt von 5% nur ca. 0,2%. Um Methode c) und d) anwenden zu können, muß die Annahme gestattet sein, daß die Bildung innerer Ester u. dgl. in der Originalprobe und in der nachverseiften Probe gleich stark ist, daß also der durch Esterbildung bedingte Fehler bei der Bestimmung der freien Fettsäure aus der Säurezahl in beiden Proben gleichmäßig auftritt und dadurch praktisch eliminiert wird. Bei genügend hochgespaltenen Fettsäuren pflegt diese Voraussetzung mit praktisch genügender Genauigkeit zuzutreffen, sofern bei beiden Versuchen genau gleiche Arbeitsbedingungen hinsichtlich Auswaschung der Mineralsäure und Temperatur und Dauer der Trocknung der Fettsäureproben eingehalten werden.

Berechnung der Glycerinausbeute aus dem Spaltungsgrad.

Da die Esterzahl ein Maß des Glyceringehalts der Fette ist, ergibt sich das bei der Spaltung in Freiheit gesetzte Glycerin aus den Esterzahlen des „Neutralfettansatzes" und der „Fettsäure". Die Ausbeute an 100proz. Glycerin G (in Prozent) wird nach folgender Formel berechnet:

$$G = 0{,}0547\,(E_n - a\,E_f)\,\%.$$

Hierin bedeutet

E_n die Esterzahl des Ansatzes,
E_f die Esterzahl der „Fettsäure",
a einen Faktor,

der bei Fetten von der ungefähren Verseifungszahl 200 den Wert 0,957, bei Fetten von der ungefähren Verseifungszahl 250 den Wert 0,946 hat, und welcher den „Gesamtsäuregehalt" des Neutralfettes, dividiert durch 100, darstellt.

Die Berechnung der Glycerinausbeute aus dem Spaltungsgrad ist aus folgenden Gründen niemals ganz genau:

1. Infolge der bei der stufenweisen Verseifung stattfindenden Entstehung niederer Glyceride.
2. Infolge der Bildung innerer Ester oder Lactone von Oxyfettsäuren, welche durch ihre Esterzahl die Gegenwart von Glyceriden vortäuschen.
3. Infolge mechanischer Verluste, bedingt durch Emulsionsbildung bzw. unvollständiges Absetzen des Glycerinwassers.

Eine direkte Untersuchung der Glycerinwässer ist daher neben der Bestimmung des Spaltungsgrades erforderlich (vgl. S. 147).

2. Die Feststellung des Acidifikationseffektes.

Maßgebend für den Erfolg der Acidifikation ist: **Die Erhöhung der Ausbeute an festen Fettsäuren.**

Neben einer Erhöhung des etwa unvollkommenen Spaltungsgrades, der nach c) in Rücksicht auf die im Acidificationsprodukt stets beträchtlichen Mengen Oxystearinsäure, Stearolakton usw. am besten bestimmt wird, wird mit den Acidifikation eine Anreicherung an festen Fettsäuren angestrebt.

Die Erhöhung der Ausbeute an festen Fettsäuren wurde bisher aus der Erhöhung des Titers und aus dem Rückgange des Ölsäuregehaltes gefolgert. Man bestimmte daher die Ölsäure durch Ermittlung der Jodzahl der Fettsäure vor und nach der Acidifikation. Diese primitive Bestimmung ist für das schließliche Endresultat übrigens auch deshalb noch nicht maßgebend, weil bei der Destillation ein Teil der gebildeten festen Fettsäure unter Bildung nicht nur von Isoölsäure, sondern auch von normaler Ölsäure umgewandelt wird. Es wäre zumindest deshalb erforderlich, die Fettsäure nach der Destillation von neuem zu untersuchen.

3. Kontrolle des Aschengehalts der zu destillierenden Fettsäure.

Die Fettsäure wird, ehe sie zur Destillation gelangt, auch auf ihren **Aschengehalt** untersucht (Methode siehe S. 337). Besonders notwendig ist dies bei Fettsäure, welche der Autoklavenspaltung entstammt und ohne vorgängige Acidifikation destilliert werden soll (vgl. S. 213).

4. Untersuchung der destillierten Fettsäure.

Eine Bestimmung der Jodzahl (siehe S. 338) gibt summarisch nicht nur den ungefähren Gehalt an ungesättigten Säuren, wie sie von Natur vorhanden sind, sondern auch den an Isoölsäure an. Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes (siehe S. 338) muß daher ebenfalls vorgenommen werden, um durch Vergleich desselben mit dem Erstarrungspunkt der zur Acidifikation gebrachten Saponifikatfettsäuren ein qualitatives Bild von der relativen Zunahme der festen Fettsäure in dem Produkt zu erhalten[1].

Maßgebend für den normalen Verlauf der Destillation ist die Farbe der Fettsäure; ist das Destillat dunkel gefärbt oder fluoresziert es, so ist die Annahme weitergehender Zersetzung naheliegend. Es empfiehlt sich stets, das Unverseifbare nach der Methode von Spitz und Hönig zu bestimmen, und zwar in sämtlichen bei der Destillation erhaltenen Fraktionen.

Der **Teer** der Fettsäuredestillation wird ebenso wie das **Stearinpech** regelmäßig auf Fettsäuregehalt untersucht.

5. Die Kontrolle der Preßarbeit und des Oleinbetriebes.

Sowohl das gepreßte Stearin, wie das von den Pressen ablaufende Olein werden auf Säurezahl und Erstarrungspunkt untersucht. Der Erstarrungspunkt des Oleins gibt aber nur ein annäherndes Bild des Gehalts an festen Fettsäuren. Über Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren siehe Einheitsmethoden (Wizöff), S. 24 und Grün a. a. O., S. 220 und 372. Die Bestimmung des Ölsäure- und Isoölsäuregehalts vervollständigt die Untersuchung. Beim Stearin gibt die Jodzahlbestimmung nur, sofern es sich um ein **Saponifikat**stearin handelt, ein unmittelbares ungefähres Maß des Gehaltes an normaler Ölsäure. Bei acidificiertem **Destillat**stearin kann auch durch die Isoöl-

1) Eine Methode zur Bestimmung des Stearins und des Oleins in Fettsäuren durch Probepressung gibt H. Dubovitz, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 29, an.

säure Jod gebunden werden. Man erkennt daher Acidifikationsstearine an ihrer verhältnismäßig hohen Jodzahl und ist außerdem bei dieser Klasse von Fabrikaten zur Beurteilung des Preßeffekts auf die Bestimmung des Erstarrungspunktes (siehe S. 338) und auf die empirischen Proben angewiesen. Eine Kontrolle des Oleins auf seinen Gehalt an unverseifbaren Stoffen (Methode von Spitz und Hönig) wird in der Regel erforderlich sein, da die Olein-Verbraucher eine bestimmte Verseifbarkeitsgarantie verlangen (in der Regel 96 bis 98%).

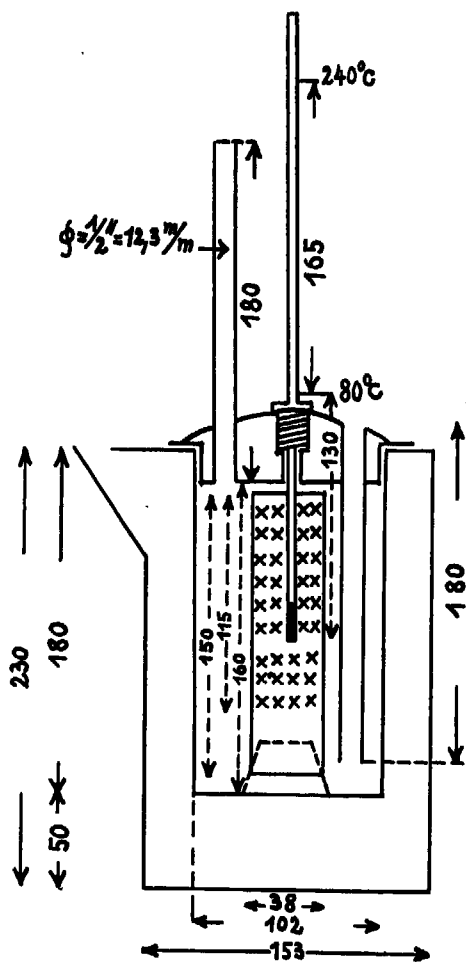



Fig. 124. Original Mackey-Apparat nach Herbig.

Für die Prüfung der Textiloleine auf Autoxydation und Feuergefährlichkeit bei feiner Verteilung auf Baumwolle wird die Methode von Mackey[1]) benutzt.

In einem doppelwandigen, mit dichtschließendem Deckel versehenen Luftbad, dessen Doppelwandungen als Wasserbad beheizt werden, und das bestimmte Abmessungen besitzt, befindet sich der Drahtnetzzylinder[2]) für die Aufnahme der Watte. Es werden 14 g Olein in 7 g reine Watte durch Kneten in einer Porzellanschale feinst verteilt, und die Watte sodann sorgfältig zerrupft und aufgelockert so in dem gesamten Raum des Drahtnetzzylinders verteilt, daß sich das Thermometer inmitten der Watte befindet. Vor dem Einsetzen des gefüllten Zylinders muß das Wasserbad bereits kochen und wird während der Prüfung kochend erhalten.

Die Temperatur des Drahtnetzraumes wird gewöhnlich nach 60, 75 und 90 Minuten notiert.

Über katalytische Vorgänge, Vorzüge und Mängel siehe S. 280.

6. Die Kontrolle des Glycerinbetriebes.

Das gewonnene Volumen der verdünnten Glycerinwässer des Saponifikationsbetriebes wird gemessen und zur ungefähren Orientierung über den Glyceringehalt

1) Mackey und Ingle, J. Soc. Chem. Ind. 1896, 99; 1916, 454. Lieferanten des Apparates Ver. Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, und (nach Holde, Kohlenwasserstofföle) Reynolds & Branson, Leeds, England. — 2) Nach v. Nabell besser Steifleinen, das nach jeder Bestimmung erneuert wird; s. a. Kaufmann, Ztschr. f. angew. Chem. 1928, 19ff.

das spezifische Gewicht mit dem Aräometer oder quantitativ bestimmt. (Vgl. Tabelle 19 auf S. 145.) Das spezifische Gewicht des zum Verkauf kommenden Glycerins wird auch mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage bestimmt. Das zum Verkauf kommende Glycerin wird außerdem auf seinen Aschengehalt untersucht, für welchen eine usuelle Garantie von maximal 0,5% bei Saponifikatglycerin verlangt zu werden pflegt. Zur Untersuchung der Reaktion mit Indicatoren empfiehlt es sich, die Probe etwas zu verdünnen. Die analytische Glycerinbestimmung wird in verdünnten Glycerinwässern am besten nach der von Steinfels angegebenen Ausführungsmethode des Bichromatverfahrens (siehe S. 151) vorgenommen, während für konzentriertes Glycerin auch das Acetinverfahren vielfach konventionell ist (alles Sonstige siehe S. 148ff.).

Da die aräometrische Messung des Glyceringehalts durch den Gehalt an Aschenbestandteilen und sonstigen Verunreinigungen in ihrer Genauigkeit beeinträchtigt wird, vielfach auch vom Betriebspersonal nicht sorgfältig genug auf die Temperatur bei der Messung geachtet wird, empfiehlt sich zur genauen Ermittlung der Glycerinausbeute bei der Spaltung die Analyse der Glycerinwässer. Aus den früher angeführten Gründen (s. S. 349) ist eine solche besonders bei Spaltung von Glyceriden der Oxyfettsäuren zu empfehlen.

Ein Vergleich der bei der Analyse der Glycerinwässer gefundenen Glycerinmenge mit dem Glyceringehalt des fertigen Rohglycerins gestattet ferner, die Glycerinverluste zu erkennen, die bei der Reinigung und Filtration sowie bei der Eindampfung der Wässer entstehen.

In manchen Betrieben wird das Glycerinwasser unmittelbar in die Reinigungs- oder Eindampfungspfannen oder in Sammelreservoire geleitet, ohne es vorher genau zu messen. In diesem Falle ist die Ermittlung des Glyceringehalts trotzdem als Gegenkontrolle der Dampfkurven erforderlich, um festzustellen, welche Wassermenge während der Spaltung aus dem Dampf kondensiert ist. Zu starke Verdünnung der Glycerinwässer läßt auf zu niedere Temperatur und zu große Nässe des Dampfes oder unbefriedigende Bedingungen der Twitchell-Spaltung schließen.

C. Die Kontrolle der fertigen Fabrikate.

1. Oleine. Nach B5 werden Oleine auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen, ferner an Neutralfett aus der Esterzahl, bzw. der Anwesenheit von Laktonen durch Ermittlung des Glyceringehalts, soweit erforderlich untersucht. Neben der unter B5 beschriebenen Untersuchung im Mackey-Apparat werden Jodzahl, Erstarrungs- oder Trübungspunkt bestimmt.

2. Stearine. Nach B5 werden Schmelzpunkt (Kap.) oder Erstarrungspunkt (s. Einheitsmethoden III. 6) Jodzahl und Neutralfettgehalt, notfalls Paraffin- und Aschengehalt bestimmt, vgl. Grün, Analyse der Fette und Wachse 1925, S. 468ff. Der Gehalt der festen gesättigten Fettsäuren an Stearinsäure (x) und Palmitinsäure (y) errechnet sich nach Holde aus:

$$x = 100 \cdot m_1(m - m_2) \;/\; m(m_1 - m_2)$$
$$y = 100 \cdot m_2(m_1 - m) \;/\; m(m_1 - m_2).$$

worin m_1 = Mol.-Gew. von x, m_2 = Mol.-Gew. von y, m = mittleres Mol.-Gew. des Gemisches.

3. Glycerine. Rohe Glycerine werden auf Gehalt an Glycerin, Asche, Gesamtrückstand, nach „Einheitsmethoden" 1927, VI A. und Destillate nach denselben VI B. untersucht.

4. Stearinpeche. Neben der Löslichkeit, Säure- und Verseifungszahl wird der Tropfpunkt nach Krämer-Sarnow[1]) oder nach der quecksilberfreien Ring- und Ballmethode bestimmt.

---

1) Holde, Kohlenwasserstofföle 1924, S. 321.

Ring- und Ballmethode nach den Normen der American Society for Testing Materials (A.S.T.M.) Philadelphia[2]) (Apparat der Verein. Fabriken f. Labor.-Bedarf, Berlin — nach Bataafsche Petroleum M'j Haag, s. Fig. 125.) Das luftfrei geschmolzene Muster wird in einem Messingring von 15,875 mm l. D. und 6,35 mm Höhe ein-

Fig. 125b. Deutscher Apparat der Ring-Ball-Methode.

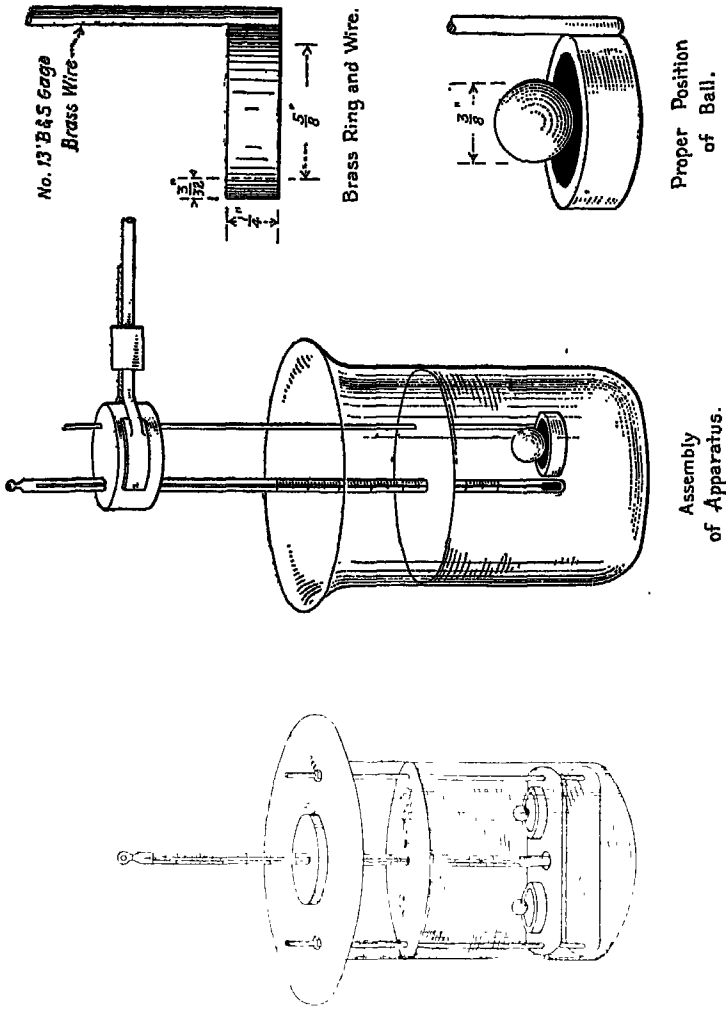



Fig 125a. Holländischer Apparat

geschmolzen und in einem mit frisch gekochtem, destilliertem Wasser in bestimmter Höhe gefüllten Becherglase aufgehängt. Das Pech wird mit einer 3,5 g wiegenden Stahlkugel belastet. Die Temperatur wird um 5° C/1 Min. gesteigert und als Erweichungspunkt diejenige Temperatur abgelesen, bei der das Pech den Boden des Becherglases berührt. Alle Abmessungen sind genormt. Die Genauigkeit der Methode wird auf ± 0,5° C angegeben.

1) Mallison, „Asphalt- u. Teerind.-Ztg." 1928, 1129.

Praktische Prüfungen.

Bei der praktischen Prüfung wird vor allem das Brennen der Kerze kontrolliert. Fehler in der Behandlung des Dochtes oder in der Zusammensetzung der Kerzenmasse pflegen sich dabei sehr deutlich bemerkbar zu machen. Außerdem wird die Stabilität der Kerzen festgestellt und an Stichproben die richtige Lage des Dochtes geprüft.

Das Probebrennen der Kerzen.

Von allen Massen sollen täglich Muster der dünnsten, wie der dicksten Kerzen, mitunter auch Stichproben von anderen Stärken gebrannt werden. Bei

Gut brennende Kerzen. — Rußen infolge zu starken Dochtes. — Rosenbildung inf. ungenüg. biegsamen Dochtes. — Aschenskelettbildung infolge des Kalkgehaltes des Stearins. — Ringeln des Dochtes und Ablaufen infolge ungeeigneten Paraffins.

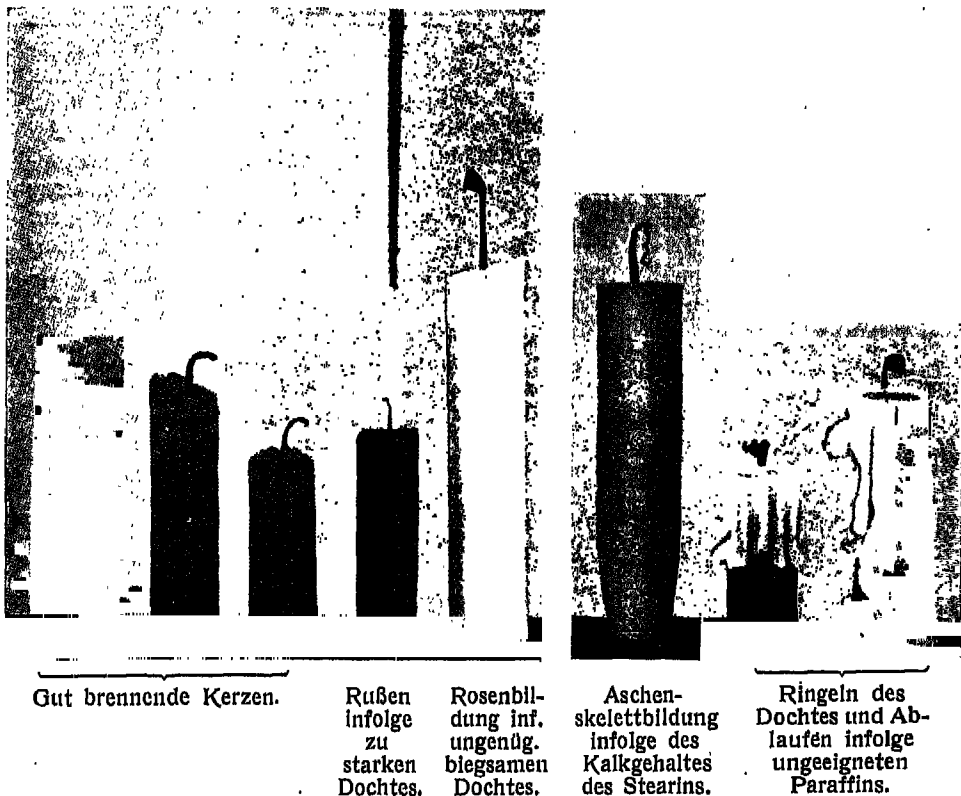



Fig. 126.

diesem Probebrennen soll nicht nur auf die Form der Flamme und ihre Leuchtkraft, sondern hauptsächlich auch darauf geachtet werden, wie sich die Kerzen beim Verlöschen und Wiederanzünden nach dem gänzlichen Erkalten des Dochtes und der Kerzenmasse verhalten, da man nur so feststellen kann, ob die bekannten Fehler, Füllen und Nachglimmen (vgl. S. 301) vermieden worden sind.

Man benutzt zum Probebrennen einen Brennschrank aus geschwärztem Eisenblech, welcher oben und unten mit Schiebern versehene Öffnungen zur Regulierung des Zuges hat. Durch diese Öffnungen soll weder zu wenig noch zu viel Luft in den Apparat eintreten, damit die Kerzen nicht trübe oder unter Flackern brennen. Ist der Zug einmal richtig eingestellt, so bleiben die Zugschieber ständig in der gleichen Stellung.

An der vorderen Wand wird eine Glastür angebracht, welche sowohl zum Einbringen der Kerzen, als auch zur Beobachtung dient. Die Bodenfläche des Kastens, welche ca. 1 m vom Fußboden entfernt sein soll, damit eine bequeme Beobachtung möglich ist, enthält in treppenförmiger Anordnung eine Reihe von Tüllen, von denen die schwächsten vorn, die stärksten rückwärts angebracht werden, damit die vorn brennenden Kerzen die Beobachtung der rückwärtigen nicht stören können. In dem beschriebenen Apparat sind alle störenden Beeinflussungen des Brennens der Kerze, wie Zug, Staub usw., ausgeschaltet.

Eine gute Stearinkerze muß folgende Ansprüche erfüllen: Sie muß weiß sein; beim Anzünden nach jedesmaligem vollkommenen Abkühlen darf sich der Napf nicht füllen oder gar überlaufen, beim Verlöschen muß der Docht sofort schwarz erscheinen und darf nicht rauchen oder glimmen. Die Flamme muß, ohne zu rauchen, zu zittern oder zu knistern, ruhig brennen. Nur Kerzen mit hohem Paraffingehalt, besonders wenn sie auch noch Weichparaffine enthalten, rauchen oft mehr oder weniger. Bei der Brennprobe können die Stearinkerzen schief stehen, sie müssen auch dann ohne Ablaufen brennen.

Fig. 127. Gestell für die Biegepresse.

Die Lichtstärke der Kerzen wird mit dem Bunsenschen Fettfleckphotometer oder dem Lummer-Brodhunschen Photometer bestimmt. Man brennt ca. 3 Stunden und macht alle Viertelstunden eine Ablesung. Als Vergleichsflamme dient eine Kerze bekannter Lichtstärke[1]). Die abgelesenen Entfernungen jeder Kerze von dem Photometerschlitten werden addiert, durch die Zahl der Ablesungen dividiert und in das Quadrat erhoben. Die erhaltenen Zahlen geben das Verhältnis der Lichtstärken der Kerzen. Vor und nach dem Brennen werden die Kerzen gewogen. Die Lichtstärke, dividiert durch den Materialverbrauch in einer Stunde wird als Lichtwert bezeichnet. Dieser drückt also die Lichtausbeute pro 1 g Kerzenmaterial aus. Man pflegt den Lichtwert der Vergleichskerze gleich 100 zu setzen und den Lichtwert der zu untersuchenden Kerze auf diese Zahl zu beziehen. Natürlich vergleicht man nur Kerzen gleicher Art miteinander, d. h. Paraffinkerzen mit Paraffinkerzen, Stearinkerzen mit Stearinkerzen usw.[2]).

Die Fig. 126 (nach Gräfe, Laboratoriumsbuch) zeigt eine Anzahl typischer Brennfehler von Kerzen. Die Ursachen der beobachteten Fehler sind unter den betreffenden Photographien angegeben.

Die Stabilität der Kerzen wird durch die Biegeprobe konstatiert (vgl. Fig. 127).

1) Zur Ermittlung der Lichtstärke in Hefnerkerzen muß natürlich zum Vergleich eine Amylacetatlampe oder elektrische Normalkerze gebrannt werden. — 2) Vgl. Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, Halle 1908, S. 108; ferner Graefe, Seifens.-Ztg. 1909, 36, 1332; Lockemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1908, 1763.

22 cm lange Kerzen, an der Spitze 16 mm, am Fuße ca. 18 mm stark, werden an ihrem Kopfende in runde Löcher eines Gestells nach beistehender Fig. 127 horizontal eingesetzt und auf Biegung unter Eigengewicht geprüft. Der herausragende Teil der Kerzen muß 21 cm lang sein. Nach ein- oder mehrstündigem Stehen bei 22° C wird die Durchbiegung in mm ermittelt. Je größer sie ist, desto geringwertiger ist das Material. — Die Probe sollte nur mit Kerzen vorgenommen werden, die schon längere Zeit außerhalb der Formen und mindestens 3 Stunden bei der Versuchstemperatur gelagert haben. — Anders geformte Kerzen geben nicht ohne weiteres Vergleichszahlen mit der Normalprüfung.

Schiefe Lage des Dochtes erkennt man daran, daß beim Zerschneiden der Kerze der Docht nicht genau im Mittelpunkt des Querschnittes liegt. Zur Feststellung des Verlaufes des Dochtes in der Kerze hält man die Kerze der Länge nach an einen heißen Gegenstand und schmilzt die Hälfte ab, so daß der ganze Docht frei liegt.

Analytische Untersuchung der Kerzen im Betriebe [1].

Die Analyse der Kerzen beschränkt sich auf die Bestimmung des Erstarrungspunktes (bei einem Paraffingehalt, der 25% übersteigt, besser des Tropfpunktes), der Jodzahl des Materials und des Paraffingehalts. Will man letzteren rasch bestimmen, etwa um die Menge des zum Abfall des vorhergehenden Tages zuzumischenden frischen Stearins oder Paraffins zu berechnen, ohne eine Störung des Betriebes zu verursachen, so hat sich folgende Analyse für die Praxis als genügend genau herausgestellt:

Man bestimmt die Verseifungszahl [2] des Materials. Unter der Annahme, daß reines Stearin eine Verseifungszahl von 200 hat, was nicht wesentlich von der richtigen Verseifungszahl (im Durchschnitt 198) abweicht, kann man aus der gefundenen Verseifungs- bzw. Säurezahl das Verhältnis von Stearin zu Paraffin ungefähr berechnen. Der Fehler beträgt etwa $\pm 2\%$, was für technische Zwecke keine wesentliche Rolle spielt [3].

---

1) Betreffend Probenahme und Untersuchung siehe Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925. — 2) Wenn nicht gerade lactonhaltiges Destillatstearin vorliegt, genügt die Bestimmung der Säurezahl. — 3) Eisenstein & Rosauer, Chem. Rev. 1909, Nr. 2ff.

Die Türkischrotöle.

Von H. Bertsch.

I. Geschichtliches.

Schon seit langen Jahren benutzt die Textilindustrie Öle und Fette als Hilfsmittel in den verschiedensten Zweigen der Veredlung. Unter diesen nehmen einen weiten Raum solche Ölpräparate ein, die durch Behandeln von Ricinusöl mit Schwefelsäure gewonnen werden, und die ganz allgemein unter dem Namen *Türkischrotöl* bekannt sind. Dienten dieselben ursprünglich nur als Ölbeize für die Türkischrotfärberei (daher der Name), so wurden sie im Laufe der Jahre immer mehr ein allgemeines Hilfsmittel für eine Reihe von Veredlungsvorgängen in der Textilindustrie.

Ursprünglich wurden in der Türkischrotfärberei allerdings keine sulfurierten Öle, sondern als Beize direkt eine wässerige Emulsion von Tournanteöl verwendet, die mit Hilfe von Soda hergestellt wurde. Unter Tournanteöl versteht man ein stark saures, also ranziges Öl, welches aus den Rückständen der Olivenölfabrikation stammt. Man hat dann auch versucht, durch Oxydation von Olivenöl den natürlichen Ranziditätsprozeß nachzuahmen[1]).

Den Weg der Sulfurierung beschritt als erster Runge, der 1834 durch Behandlung von Olivenöl mit Schwefelsäure ein Produkt herstellte, das als Vorläufer unserer heutigen Türkischrotöle anzusehen ist.

Die Verwendung von Ricinusöl erscheint zuerst Mitte der siebziger Jahre des 19. Jahrhunderts, und mehrere Koloristen haben gleichzeitig und unabhängig voneinander damit gearbeitet. Köchlin führte solche Rotöle 1875 in Wesserling ein, während Storck 1875 das Ammoniumsulforicinat und Wuth gleichzeitig das Natronsulforicinat darstellte und benutzte[2]). In den Handel kamen fabrikmäßig erzeugte Ricinusrotöle im Jahre 1876 (durch L'honoré in Havre und Summer & Co. in Manchester).

Heute werden Türkischrotöle überall da verwendet, wo man die Textilfaser in Berührung mit wässerigen Behandlungsflüssigkeiten bringen will, da ihre Eigenschaft, die Oberflächenspannung zwischen fester und flüssiger, bzw. gasförmiger und flüssiger Phase stark zu erniedrigen, dazu beiträgt, diese Behandlungsflüssigkeiten rasch und gleichmäßig mit der Faser in Berührung zu bringen. Hier auf diesem Gebiete ist den sulfurierten Ölen aber in den letzten Jahren ein gefährlicher Konkurrent in verschiedenen hochmolekularen, aromatischen Sulfosäuren entstanden, die heute als fettlose Netzmittel den Türkischrotölen gegenüber manche Vorteile aufweisen.

---

1) Vgl. die Beschreibung, welche in einem englischen Patent von Mercer aus dem Jahre 1846 enthalten war, in Hurst, Textile Soaps and Oils, London 1904, S. 140. — 2) Ein vollständiges Verzeichnis der umfangreichen Literatur über Rotöle und ihre Fabrikation enthält Herbig, Die Öle und Fette in der Textilindustrie, Stuttgart 1923. Zur Geschichte, vgl. Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1909, 255.

II. Theoretischer Teil.

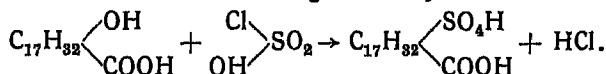
Die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf fette Öle.

a) Einwirkung auf Ricinolsäure bzw. Ricinusöl.

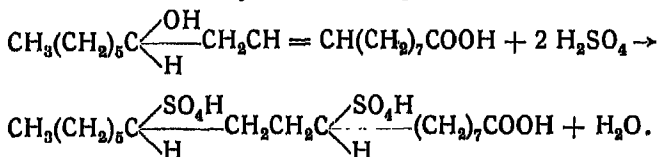
Für das Verständnis der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ricinusöl war es erforderlich, die Einwirkung derselben auf Ricinolsäure zu studieren. Die Ricinolsäure kann gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung als ungesättigte Oxysäure mit Schwefelsäure in zweierlei Weise reagieren:

1. unter Veresterung der Hydroxylgruppe,
2. unter Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung.

Es ist das Verdienst von *A. Grün* und seinen Mitarbeitern, beide Reaktionen gezeigt und aufgeklärt zu haben. Die Veresterung der Hydroxylgruppe der Ricinolsäure unter Bildung des Schwefelsäureesters derselben zeigten Grün und Woldenberg[1]), indem sie auf eine ätherische Lösung der Ricinolsäure Chlorsulfonsäure einwirken ließen. Die Reaktion verläuft glatt und quantitativ nach dem Schema:

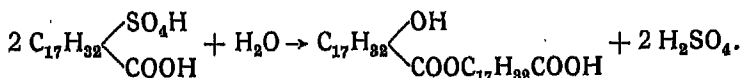
$$C_{17}H_{32}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\Big\rangle SO_2 \rightarrow C_{17}H_{32}\begin{cases}SO_4H\\COOH\end{cases} + HCl.$$

Die Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung erfolgt, wie Grün[2]) gezeigt hat, Hand in Hand mit der Veresterung der Hydroxylgruppe; allerdings verläuft die Additionsreaktion viel langsamer und nur bei Einwirkung von höchstkonzentrierter Schwefelsäure auf Ricinolsäure. Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes läßt sich am Sinken der Jodzahl messend verfolgen. Bei Anwendung genügender Mengen Schwefelsäure bildet sich bei Temperaturen unterhalb — 10° C der Schwefelsäureester der Dioxystearinsäure quantitativ nach dem Schema:

$$CH_3(CH_2)_5C\begin{cases}OH\\H\end{cases}\!\!-CH_2CH = CH(CH_2)_7COOH + 2\,H_2SO_4 \rightarrow$$

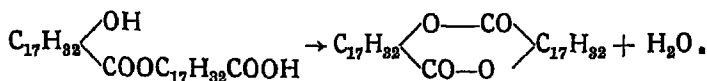
$$CH_3(CH_2)_5C\begin{cases}SO_4H\\H\end{cases}\!\!-CH_2CH_2C\begin{cases}SO_4H\\H\end{cases}\!\!-(CH_2)_7COOH + H_2O.$$

Grün hat den Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung erbracht, indem er zeigte, daß beim Aufspalten des entstandenen Schwefelsäureesters die 9,12-Dioxystearinsäuren isolierbar sind.

Neben diesen beiden Hauptreaktionen laufen bei der Behandlung von Ricinolsäure mit Schwefelsäure noch Hand in Hand Kondensationsreaktionen. Aus dem Schwefelsäureester der Ricinolsäure entsteht leicht unter Wasseraufnahme und Rückbildung von Schwefelsäure die Diricinolsäure [Grün und Wetterkamp[3])]. Wässerige Lösungen des Schwefelsäureesters der Ricinolsäure spalten bei längerem Stehen schon in der Kälte Schwefelsäure ab unter Bildung der Diricinolsäure nach folgendem Schema:

$$2\,C_{17}H_{32}\begin{cases}SO_4H\\COOH\end{cases} + H_2O \rightarrow C_{17}H_{32}\begin{cases}OH\\COOC_{17}H_{32}COOH\end{cases} + 2\,H_2SO_4.$$

---

1) Grün und Woldenberg, J. Amer. Chem. Soc. 1909, **31**, 490; ferner Chem. Centralblatt 1909, I, 1749. — 2) Grün, Berl. Ber. 1906, **39**, 4400; ibid. 1909, **42**, 3763; s. a. Chonowsky, Berl. Ber. 1909, **42**, 3339; Wagner, Ztschr. f. Farbenindustrie 1908, **7**, 284, 395. — 3) Grün und Wetterkamp, Ztschr. f. Farbenindustrie 1908, **7**, 375; ferner Chem. Centralbl. 1909, I, 67.

Die Diricinolsäure entsteht auch leicht durch innere Veresterung zweier Moleküle Ricinolsäure, ja diese Veresterung kann weitergehen bis zur Bildung von Tri- und Tetraricinolsäuren. Außerdem vermag die Diricinolsäure in der Hitze, speziell unter dem Einfluß von Mineralsäuren, Wasser abzuspalten unter Bildung von Ricinolsäurelactid. Die Reaktion verläuft nach dem Schema

$$C_{17}H_{32}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOC_{17}H_{32}COOH \end{matrix} \rightarrow C_{17}H_{32}\begin{matrix} \diagup O\text{—}CO \diagdown \\ \diagdown CO\text{—}O \diagup \end{matrix} C_{17}H_{32} + H_2O.$$

Im großen und ganzen entstehen also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure folgende Reaktionsprodukte:

1. $C_{17}H_{32}\begin{matrix} \diagup SO_4H \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ Ricinolsäureschwefelsäureester.
2. $C_{17}H_{33}(SO_4H)_2COOH$ Dioxystearinsäuredischwefelsäureester.
3. $C_{17}H_{32}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOC_{17}H_{32}COOH \end{matrix}$ Ricinolsäurericinolester (Diricinolsäure), evtl. auch Tri- und Tetraricinolsäure.
4. $C_{17}H_{32}\begin{matrix} \diagup O\text{—}CO \diagdown \\ \diagdown CO\text{—}O \diagup \end{matrix} C_{17}H_{32}$ Lactid der Ricinolsäure (entsteht nur bei höheren Temperaturen).

Diese Körper dürften sich nun auch in den Türkischrotölen vorfinden. Ist doch der Hauptbestandteil des Ricinusöles das Triglycerid der Ricinolsäure. Betrachten wir nun den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Ricinusöl, so finden wir, daß die Schwefelsäure in zwei Hauptrichtungen auf dasselbe einwirkt, und zwar wirkt sie

1. verseifend,
2. sulfurierend.

Die Verseifung der Triglyceride mit Schwefelsäure ist mehrfach eingehend studiert worden. Durch die Untersuchungen von Grün und Corelli[1]) an Triglyceriden wurde gezeigt, daß neben Produkten totaler Verseifung auch Diglyceride entstehen, doch wurde von van Eldik Thieme[2]) gefunden, daß auch Monoglycerid bei der Verseifung durch Schwefelsäure gebildet wird.

Es ist also festzuhalten, daß infolge der verseifenden Wirkung der Schwefelsäure aus dem Triglycerid der Ricinolsäure sowohl Ricinolsäure selbst wie ihr Mono- und Diglycerid entstehen können. Diese Glyceride können nun wieder weiterreagieren und mit bereits gebildeter Dioxystearinsäure, beispielweise gemischte Glyceride bilden[3]). Außerdem reagieren sie aber mit der Schwefelsäure, deren Wirkung in der sulfurierenden Richtung wir nunmehr betrachten wollen. Es gilt als ausgeschlossen, daß sich in den Türkischrotölen Schwefelsäureester des Glycerins vorfinden, da ja die an Glycerin gebundene Schwefelsäure sich schon in der Kälte wieder abspalten würde. Wir können also Glycerinschwefelsäuren außer Betracht lassen. Mit den Glyceriden, bzw. den durch Verseifung gebildeten Säuren, reagiert nun die Schwefelsäure in dem bei der Ricinolsäure beschriebenen Sinne derart, daß wieder beide Reaktionen, Veresterung der Hydroxylgruppe und Anlagerung an die Doppelbildung, stattfinden. Nebenher laufen dann ebenfalls Kondensationsreaktionen analog denen, die oben gezeigt wurden. Zusammen-

1) Grün und Corelli, siehe O. T. Corelli, Inaug.-Dissert. Zürich 1909. — 2) van Eldik Thieme, J. f. prakt. Chem. 1912, 85 (neue Folge), 284. — 3) Vgl. Erban, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 22 55; Juillard, Bull. soc. chim. 1894, [3] 11, 280.

fassend finden wir also, daß theoretisch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl zahlreiche chemisch definierte Körper entstehen, und wir wollen versuchen, die wichtigsten wie folgt aufzuführen.

Schwefelsäureester:

1. $C_{17}H_{32}\langle{}^{SO_4H}_{COOH}$ Schwefelsäureester der Ricinolsäure.

2. $C_{17}H_{32}\langle{}^{SO_4H}_{COOCH_2CHOHCH_2OH}$ Schwefelsäureester des Monoglycerids der Ricinolsäure.

3. $C_{17}H_{32}\langle{}^{SO_4H}_{COOCH_2}$ Schwefelsäureester des Diglycerids der Ricinolsäure.
$$\begin{array}{l} COOCH_2 \\ | \\ CHCOOC_{17}H_{32}SO_4H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Der Schwefelsäureester des Triglycerids dürfte kaum mehr vorkommen, da die Verseifungsreaktion immer schneller verläuft als die Veresterung der Hydroxylgruppe.

4. $C_{17}H_{33}(SO_4H)_2COOH$ Dioxystearinsäuredischwefelsäureester.

Ein Mono- und Diglycerid dieses Esters ist noch nicht nachgewiesen worden. Die quantitative Anlagerung an die Doppelbindung verläuft auf jeden Fall langsamer als die quantitative Verseifung der Glyceride.

Kondensationsprodukte:

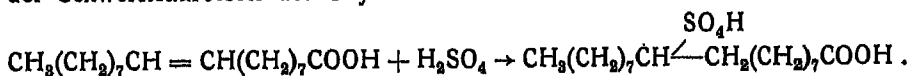
1. $C_{17}H_{32}(OH)COOC_{17}H_{32}COOH$ Diricinolsäure.
2. $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$ Dioxystearinsäuren.
3. $C_{17}H_{32}\langle{}^{O—CO}_{CO—O}\rangle C_{17}H_{32}$ Lactid der Ricinolsäure.

Außerdem gemischte Glyceride aus Mono- bzw. Diglyceriden und den gebildeten Säuren.

Daß sich natürlich noch unangegriffene Glyceride sowohl wie Ricinolsäure vorfinden, unterliegt keinem Zweifel, wie es ja auch bei der geringen Schwefelsäuremenge, mit der die Sulfurierung vorgenommen wird, selbstverständlich ist. Wasserlöslich und daher für die Praxis von Wert sind ausschließlich die genannten Schwefelsäureester. Ihre Bildung soweit als möglich zu fördern, soll Sinn und Zweck der Sulfurierung sein.

b) Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Ölsäure und deren Glyceride.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure gestaltet sich wesentlich einfacher, da ja nur ein Reaktionsverlauf möglich ist, nämlich die Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung. Es entsteht so analog Früherem der Schwefelsäureester der Oxystearinsäure nach dem Schema:

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3(CH_2)_7\overset{SO_4H}{CH}—CH_2(CH_2)_7COOH\,.$$

Genügende Mengen Schwefelsäure und niedere Temperatur vorausgesetzt, verläuft diese Reaktion glatt und eindeutig. Nach erfolgter Abspaltung der Schwefel-

säure resultiert eine Oxystearinsäure, die Saytzew[1]) sowie Geitel[2]) erstmalig isolierten.

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie wir sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl festgestellt haben, finden wir auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäureglyceride wieder. Auch hier haben wir zu unterscheiden zwischen verseifender und sulfurierender Wirkung der Schwefelsäure. Analog dem dort beschriebenen Befund verseift die Schwefelsäure das Triglycerid bis herab zur Fettsäure, wobei alle Zwischenstufen auftreten können. Diese Verseifungsprodukte können mit Schwefelsäure alle die Additionsreaktion eingehen.

Als Hauptkomponente der Türkischrotöle aus Ölsäure, bzw. Glyceriden der Ölsäure, finden wir also den Schwefelsäureester der Oxystearinsäure bzw. ihrer Glyceride. Derartige Verbindungen liegen also immer vor in Türkischrotölen, die aus Olivenöl und ähnlich zusammengesetzten Ölen hergestellt sind.

III. Die Herstellung der Türkischrotöle[3]).

A. Gang der Fabrikation.

Türkischrotöle werden durch Behandeln normaler Triglyceride, und zwar ausschließlich des Triglycerids der Ricinusölsäure, mit Schwefelsäure der verschiedensten Konzentrationen hergestellt. Im allgemeinen benutzt man zur Sulfurierung Schwefelsäure von 66° Bé, doch lassen sich auch mit wesentlich schwächeren Säuren sulfurierte Öle herstellen, die allerdings gegenüber den Ölen, die mit stärkeren Säuren sulfuriert sind, einen qualitativen Unterschied aufweisen. Die so mit der Säure behandelten Triglyceride lösen sich nach dem Waschen in Wasser meist völlig klar; wo dies nicht der Fall ist, wird die Lösung auf Zusatz einer meist geringen Menge Alkali klar. Die Herstellung der Öle vollzieht sich normalerweise in 3 Stadien:

1. Sulfurieren,
2. Waschen,
3. Neutralisieren.

Als „Sulfurierung" bezeichnet man die Behandlung des Öles mit Schwefelsäure schlechthin. Allerdings ist dieser Ausdruck, der aus der Sulfurierung aromatischer Körper entlehnt ist, nicht richtig, da ja, wie schon oben gezeigt, die Schwefelsäure nur in Esterbindungen in Erscheinung tritt, und es wäre nur zu wünschen, wenn eine etwas modernere Bezeichnung gewählt würde. Das hierbei gewonnene Produkt wird nach kürzerem oder längerem Stehen in einer zweiten Operation durch Waschen mit reinem, bzw. alkalischem oder salzhaltigem Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure und von vorhandenen wasserlöslichen Reaktionsprodukten, z. B. Glycerin, befreit. Nach der Trennung vom Waschwasser wird das stark saure Sulfurierungsprodukt, das im allgemeinen als Sulfonat bezeichnet wird, in einem dritten Arbeitsgang durch Alkalizusatz teilweise oder vollständig neutralisiert.

Des öfteren wird dieser Fabrikationsgang auch dahingehend abgeändert, daß die mit Schwefelsäure behandelten Öle nicht gewaschen, sondern, was der seltenere

1) Saytzew, J. f. prakt. Chem. 1887, [2] 35, 269. — 2) Geitel, J. f. prakt. Chem. 1888, [2] 37, 53. — 3) Dieser Abschnitt wurde vorwiegend auf Grund von Betriebserfahrungen des Verfassers sowie der Praxis im allgemeinen verfaßt. Von eingehenden Literaturhinweisen konnte füglich abgesehen werden.

Fall ist, entweder sauer verwendet (Druckerei) oder auch direkt durch Alkalizusatz neutralisiert werden. Welchen Vorteil diese Art der Fabrikation gegenüber der anderen aufweist, wird später erläutert werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, Türkischrotöle von chemischen Fabriken, die sich mit der Herstellung derselben befassen, zu beziehen; zum mindesten wird dadurch erreicht, daß man stets ein gleichmäßiges Fabrikat erhält.

B. Apparatur.

Die Apparatur zur Herstellung von Türkischrotöl ist keiner Norm unterworfen. Die Sulfurierung kann sowohl in einem Holzgefäß von Hand, wie in mechanischen Rührwerken aus Holz oder verbleitem Gußeisen vorgenommen werden. Man wird selbstverständlich vorziehen, in mechanischen Rührwerken von guter Rührwirkung zu arbeiten, um so mehr, als man dadurch eine gleichmäßige Durchmischung des Öles und der Säure erreichen kann. Die Maschinenindustrie stellt heute der chemischen Industrie eine Reihe von Rührwerktypen zur Verfügung, von denen zahlreiche für die Fabrikation der sulfurierten Öle gebraucht werden können. Die einzige Anforderung, die gestellt wird, ist ja nur eine möglichst gute Rührwirkung innerhalb der immerhin sehr zähen Masse, und andererseits das Vorhandensein einer Kühlvorrichtung, um die Reaktionsmasse, die sich im Laufe der Herstellung erwärmt, auf bestimmten Temperaturen zu halten. Die Beschaffenheit der Rührvorrichtung muß außerdem eine vollständig gleichmäßige und rasche Durchmischung der Säure mit dem Öl garantieren; auf keinen Fall darf die Säure in dem spezifisch leichteren Öl zu Boden sinken und sich unter dem Öl ansammeln. Weiterhin darf keine örtliche Überhitzung und damit Verkohlung des Öles stattfinden. Früher zog man allgemein die Handrührung den mechanischen Rührwerken vor, weil man glaubte, daß es nur dadurch möglich sei, eine gleichmäßige Durchmischung zu erreichen. Jedoch sind heute diese Vorurteile überwunden, um so mehr, als es nicht möglich ist, durch Handrührung solche Mengen Öl täglich zu produzieren, wie sie heute in größeren chemischen Werken dieser Branche hergestellt werden.

Die Menge, die heute in einem Arbeitsgang im allgemeinen bewältigt wird, schwankt wohl zwischen 1000 und 5000 kg Öl, jedoch ist damit nach oben hin keine Grenze gezogen. Wie schon gesagt, ist es nur wichtig, das Öl mit der Säure gut zu durchmischen und eine konstante Temperatur einzuhalten. Allein diese beiden Faktoren sind maßgebend für die Größe des zu wählenden Rührgefäßes bzw. für die Mengen des zu verarbeitenden Öles. Wenn man früher der Meinung war, daß keine größeren Portionen als 100 kg Öl sulfuriert werden könnten, um ein gutes Präparat zu erzielen, so dürfte diese Ansicht heute nirgends mehr anerkannt werden und überall davon abgegangen worden sein.

C. Das Rohmaterial.

Als Rohmaterial wird gegenwärtig ausschließlich Ricinusöl bzw. Ricinusölsäure verwandt. Für Rotöl, das zum Ölen von Druckware mit Weißboden oder für die Weißwarenappretur benutzt werden soll, wo man ein möglichst hellfarbiges Produkt anstrebt, darf man nur gutes Ricinusöl erster Pressung nehmen. Für fast alle anderen Verwendungszwecke genügt technisches Öl zweiter Pressung, jedoch ist der Unterschied im Preise zwischen Öl erster und zweiter Pressung meist so gering, daß in Türkischrotölfabriken wohl fast ausschließlich mit Ölen erster Pressung gearbeitet wird. Dunklere, speziell durch einen größeren Chlorophyllgehalt grün oder oliv gefärbte Ricinusöle geben auch dunkle und oft trüb lösliche Öle

und sind nur als Netzöle für billige Waren, die ohne Bleichen gefärbt werden, Batschöle für Jute, Appreturöle für dunkelfarbige Gewebe usw. brauchbar, dagegen sonst in Färberei und Druckerei nicht zu empfehlen. Über den Ersatz des Ricinusöles durch andere Öle wird in einem späteren Abschnitt gesprochen werden.

D. Die Sulfurierung.

Vorbereitung des Öles. Sollte das Öl durch Schleimstoffe oder sonstige Fremdkörper getrübt sein, was bei Verwendung von Ricinusöl erster Pressung kaum vorkommt, so wird es erst durch eine Filterpresse gedrückt, um es zu reinigen. Im allgemeinen wird man das Öl zu diesem Zweck etwas anwärmen, da es in der Kälte zu strengflüssig ist, um eine brauchbare Filtriergeschwindigkeit zu erzielen. Hierauf wird es in das Rührwerk eingeführt und auf die richtige Arbeitstemperatur gebracht. Dieselbe schwankt in den verschiedenen Fabriken normalerweise zwischen 15 und 30°; sie ist auch abhängig von der Kühlvorrichtung, die das Rührwerk besitzt. Rührwerke mit Kühlschlangen lassen im allgemeinen eine intensivere Kühlung zu als solche mit Doppelmantel. Für den gleichmäßigen Ausfall der Fabrikation ist immerhin die Einhaltung der richtigen Anfangstemperatur von Wichtigkeit. Überhaupt soll der ganze Reaktionsvorgang von Anfang an bei einer bestimmten konstanten Temperatur durchgeführt werden.

Zufluß der Säure. Die vorbereitete Menge Schwefelsäure bringt man in einem Topf aus Blei oder Steingut mit Hahn am Boden auf das Rührwerk, sofern man es nicht vorzieht, dieselbe direkt aus einem Lagerbehälter durch eine Rohrleitung in das Rührwerk fließen zu lassen. Die Geschwindigkeit des Zuflusses ist ganz und gar abhängig von der Kühlwirkung des Rührwerkes. Normalerweise hält man es für zweckmäßig, die Temperatur nicht höher als 30° C steigen zu lassen, auch ist es von Wichtigkeit, die Temperatur während des ganzen Vorganges konstant zu halten. Die meisten Türkischrotölfabriken arbeiten in der Tat bei Temperaturen, die zwischen 25 und 35° C schwanken. Es ist von Wichtigkeit, daß diese Temperaturgrenze nach oben hin nicht überschritten wird, im allgemeinen wird dadurch die Qualität der Öle verschlechtert, wenn auch eine Oxydation bzw. eine Abspaltung von schwefliger Säure erst bei wesentlich höheren Temperaturen eintritt. Die Menge der Schwefelsäure richtet sich nach dem Grad der Sulfurierung, der erwünscht ist. Für Öle, die eine möglichst hohe Kalkbeständigkeit aufweisen sollen, wird man nicht unter 25% des Ölgewichtes an Schwefelsäure verwenden. Ebenso ist es aber auch nicht üblich, mehr als 30 bzw. 33% des Ölgewichtes an Schwefelsäure zur Sulfurierung zu verbrauchen. Für Öle, die einen möglichst hohen Gehalt an Neutralfett aufweisen sollen, kann die Schwefelsäuremenge wesentlich herabgesetzt werden, sie soll aber nicht unter 15% fallen, da sonst ein zu großer Teil des Öles von der Säure nicht angegriffen wird und sich nachher unumgesetztes Öl aus dem Türkischrotöl wieder abscheidet. Wie schon eingangs erwähnt, wird nicht immer Schwefelsäure von 66° Bé verwendet; es genügt schon eine 80proz. Säure, um eine genügende Sulfurierung zu erzielen, wie auf der anderen Seite auch zur Erreichung von bestimmten Effekten Schwefelsäure verwendet wird mit einem Gehalt an Schwefelsäure- bzw. Phophorsäureanhydrid. Nachdem die ganze Säuremenge zugesetzt worden ist, läßt man im allgemeinen das Rührwerk noch 1 bis 2 Stunden laufen, um eine möglichst gleichmäßige Durchmischung zu erzielen. Hierauf bleibt das Ölgemisch zur Vollziehung der Reaktion 12 bis 24 Stunden stehen. Man trägt dabei Sorge, daß die Temperatur möglichst dieselbe bleibt wie bei der Sulfurierung. Während dieser Zeit färbt sich die Ölmasse, die anfangs leicht bräunlich ist, immer

tiefer mit einer starken Fluorescenz ins Grüne und wird dabei immer zähflüssiger. Der Prozeß der Schwefelsäurebindung gilt meist als beendet, wenn sich eine Probe des Gemisches in Wasser vollständig klar löst. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so soll das Öl nicht mehr lange stehen, sondern entweder durch Waschen oder durch direktes Neutralisieren weiter verarbeitet werden.

Stark verunreinigte Öle, z. B. auch solche aus zweiter Pressung und die sog. Madrasöle, zeigen bei der Sulfurierung meist einen Geruch nach schwefliger Säure, der von den Verunreinigungen der Öle herrührt.

Fehler beim Sulfurieren. Wird durch irgendeinen Fehler bei der Sulfurierung (zu starkes Abkühlen) das Öl zu zähflüssig und dadurch die Durchmischung ungleichmäßig, so kann unsulfuriertes Öl im Reaktionsgemenge eingeschlossen übrigbleiben. Dies zeigt sich nachher bei der Neutralisation durch Bildung von weißen Klumpen von Natronseife des Ricinusöles, die, wenn sie in größeren Mengen auftreten, das Öl für die meisten Zwecke unbrauchbar machen. Solche Öle namentlich geben trübe Lösungen und scheiden beim Stehen eine Ölschicht ab. Bei Verwendung solchen Öles als Beize werden stumpfe Farben und abschmierende Waren erhalten.

E. Das Waschen.

Das Waschen erfolgt durch möglichst inniges Durchmischen des Ölsäuregemisches mit der Waschflüssigkeit, was am leichtesten und zweckmäßigsten im Rührwerk selbst vorgenommen wird. Nur eine glatte, homogene Emulsion bietet Gewähr dafür, daß die Waschflüssigkeit innig mit dem Öl in Berührung gebracht worden ist. Wenn dieselbe nur so fein ist, daß für das Auge noch Tröpfchen sichtbar sind, so ist der Wascheffekt ungenügend. Normalerweise wird mit Wasser gewaschen, dem man einen gewissen Prozentsatz Glaubersalz bzw. Soda zugesetzt hat. Man erreicht dadurch, daß die Dissoziation der durch das Waschen verdünnten Schwefelsäure weitgehend zurückgedrängt wird und die Zersetzung der äußerst labilen Schwefelsäureester hintangehalten wird. Man hat lange gestritten, ob man das Wasser langsam oder rasch zum Öl geben, oder ob man das Ölsäuregemisch zum Wasser zufließen lassen soll. Ebenso strittig ist die Frage, wieviel Waschflüssigkeit verwendet werden soll, um ein möglichst gutes Produkt zu erhalten. An sich ist eine Lösung dieser Fragen auch heute noch nicht gefunden, wenn es auch rein aus Vernunftsgründen am besten erscheint, die Waschflüssigkeit rasch dem Öl einzuverleiben. Auch die Menge ist im allgemeinen heute keinen so großen Schwankungen unterworfen; es kann angenommen werden, daß normalerweise mit 70 bis 100% des ursprünglichen Ölgewichtes an Waschflüssigkeit gearbeitet wird.

Man muß sich darüber klar sein, daß der Vorgang des Waschens bei der ganzen Sulfurierung mit der wichtigste bzw. der gefährlichste ist. Durch richtig geleitete Sulfurierung läßt es sich immerhin leicht erreichen, eine möglichst große Menge Schwefelsäureester zu bilden. Jedoch ist es viel schwerer, dieselben trotz Waschens zu erhalten und sie vor dem zersetzenden Einfluß der durch das Waschen entstandenen verdünnten Säure zu bewahren. Vor allen Dingen soll zum Waschen in keinem Fall Kochsalzlösung verwendet werden, da die in der Schwefelsäure entstehende Salzsäure in weit stärkerem Maße hydrolysierend auf den Ester einwirkt, wenn auch durch das höhere spezifische Gewicht einer Kochsalzlösung der Waschprozeß abgekürzt wird. Am besten arbeitet man wohl immer noch mit einer Glaubersalzlösung, die bei einem Gehalt von 10% Glaubersalz im allgemeinen ein genügend erhöhtes spezifisches Gewicht aufweist und auch Gewähr dafür bietet, daß die Dissoziation der Schwefelsäure einigermaßen zurückgedrängt ist. Das

'ennen des Waschwassers von dem sauren Öl erfordert im allgemeinen 12 bis · Stunden und richtet sich natürlich nach der Temperatur der Waschflüssigkeit. an braucht bei Verwendung obiger Glaubersalzlösung nicht so ängstlich zu sein it der Einhaltung niedriger Temperaturen. Im allgemeinen kann man ruhig bis ı 50° C gehen, was das Absetzen des Waschwassers natürlich gewaltig fördert. s ist Sache eines jeden Betriebsleiters, den goldenen Mittelweg herauszufinden vischen Temperatur und Absetzgeschwindigkeit, so daß er bei möglichst raschem bsetzen eine möglichst weitgehende Erhaltung der für die Qualität des Öles so ichtigen Schwefelsäureester erzielt. In neuerer Zeit hat die Firma Stolle & Kopke ı dem ihr durch D.R.P. 276043 geschützten Verfahren zum Waschen einen neuen /eg vorgeschlagen, nämlich den der Zentrifugierung. Zweifellos hat dieses 'erfahren unbedingt Vorteile gegenüber dem alten einfachen Absetzenlassen. Es elingt mit manchen Schälzentrifugen, eine gewisse Menge Öl innerhalb einer Stunde on der Waschflüssigkeit wieder zu trennen. Jedoch ist die Kapazität und die)ualitätsverbesserung einer solchen Anlage im Verhältnis zu den Anschaffungsosten eine zu geringe, als daß das Verfahren irgendwo praktisch ausgeübt werden ürfte. Vielleicht ist die Technik in Bälde in der Lage, Zentrifugen zu schaffen, ıit denen in kontinuierlichem Arbeitsgang Waschflüssigkeit und Öle voneinander etrennt werden können. Erst dann wird sich die Bedeutung des Verfahrens in 'ollem Maße zeigen.

Mitunter zeigt sich beim Waschen sulfurierter Öle zwischen der klaren Ölchicht und dem sauren Wasser eine aus weißen gallertigen Flocken bestehende ;wischenzone ohne scharfe Begrenzung, welche die Trennung des Wassers vom)l erschwert. Bei richtig durchgeführter Sulfurierung soll dies nicht vorkommen, .ie Zwischenschicht zeigt entweder fremde Fette im Ricinusöl an oder mangelıaftes Rühren beim Sulfurieren.

F. Das Neutralisieren.

Ist der Schwefelsäureester von dem Waschwasser getrennt, d. h. sind überchüssige Schwefelsäure und die wasserlöslichen Reaktionsprodukte abgezogen, o wird zwecks weiterer Verarbeitung mit wässerigen Lösungen von Alkalien neuralisiert. Es wäre falsch, ein gewaschenes Sulfonat vor der Neutralisation längere :eit stehen zu lassen. Man wird in einem solchen Fall bald die Beobachtung machen, laß die Qualität des Sulfonates leidet, d. h. daß das chemische Gefüge der enttandenen Verbindung wieder gesprengt worden ist. Man wird also die Neutraliation sofort an das Abziehen des sauren Waschwassers anschließen.

Bei Verarbeitung des Sulfonats auf konzentrierte Ölpräparate wird mit kon:entrierten Laugen (Natron- oder Kalilauge) neutralisiert; jedoch sollte jedes verangte Präparat noch gestatten, die Lauge entweder auf 20 bis 25° Bé zu verdünnen ıder das Sulfonat zuerst mit einem Teil Wasser zu mischen, so daß die Lauge nicht n zu konzentrierter Form auf das Sulfonat zur Einwirkung gelangt. Wenn die ;ulfurierung nämlich eine verhältnismäßig milde war, so entsteht bei konzentrierter .augenverseifung leicht Klumpenbildung, die sich nachher nur durch Aufkochen vieder entfernen läßt. Der Neutralisationsvorgang spielt sich meistens so ab, laß das Sulfonat erst milchig trübe wird, sich nach weiterem Laugenzusatz klärt ınd eine gelblichbraune Farbe aufweist. Man geht je nach dem Präparat, das nan herstellen will, mit dem Laugenzusatz nur so weit, daß sich das fertige Öl in Nasser klar löst, aber immer noch schwach sauer reagiert. Vermeiden soll man m allgemeinen ganz, das Öl alkalisch abzurichten, weil man nur verdünnte Öle

in diesem Zustand erhalten kann. Auch lösen sich alkalische Öle im allgemeinen nicht mehr klar in Wasser und geben stumpfe und trübe Farben. Man überläßt es deswegen fast immer dem Verbraucher, das Öl für bestimmte Zwecke vollständig abzuneutralisieren. Ein Maßstab für eine richtig geleitete Sulfurierung ist bei der Neutralisation daran zu erkennen, daß das gewaschene Öl sich bei Zusatz von Wasser und Lauge überhaupt nicht erst färbt, sondern den richtigen Punkt der Neutralisation nur durch einen Umschlag der Farbe von Olivgrün in Hellbraun anzeigt. Man kann sicher darauf rechnen, daß solche Öle einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Schwefelsäureester aufweisen und damit auch eine gute Qualität darstellen.

Mangelhafte Sulfurierung zeigt sich auch bei der Neutralisation wieder durch Klumpenbildung an.

Nach dem Neutralisieren werden die Öle durch Wasserzusatz auf einen bestimmten, für den Verkauf entscheidenden Gehalt gebracht, und zwar ist es allgemein üblich, die fertigen Türkischrotöle nicht nach ihrem Gehalt an Fett, sondern nach ihrem Gehalt an Sulfonat zu handeln. Man nimmt also an, ein durch Sulfurierung hergestelltes Öl ist nach dem Waschen bzw. Abziehen des sauren Waschwassers 100proz., und stellt dann die Öle nach dem Neutralisieren auf den gewünschten Prozentgehalt an Sulfonat ein. Normalerweise wird die Ware mit einem Gehalt von 50% Sulfonat, der einem Fettsäuregehalt von ca. 37 bis 38% entspricht, gehandelt.

G. Spezielle Angaben über Darstellung von Türkischrotölen.

In der älteren Literatur finden sich die verschiedensten Angaben für die Herstellung von Türkischrotölen für Spezialzwecke. Wenn diese heute auch zum größten Teil nicht mehr befolgt werden, bzw. nach ihnen nur noch in kleineren Betrieben gearbeitet wird, so sind sie immerhin so interessant, daß sie hier nochmals Erwähnung finden sollen. Es sind bei diesen Vorschriften jeweils die Verwendungsarten des einzelnen Produktes angegeben; sämtliche Angaben beziehen sich auf 100 kg Ricinusöl.

1. Öl für Alizarin- und Azofarben. Schwefelsäuremenge 24,7 kg (13,3 l). Anfangstemperatur 15 bis 20°, Temperatur während der Sulfurierung 35°. Säure im Verlauf von 4 Stunden einlaufen lassen, weitere 2 bis 3 Stunden rühren. Das über Nacht stehen gelassene Öl ins Waschfaß abziehen, mit 85 l kaltem Kondenswasser emulgieren, weitere 80 l heißes Kondenswasser zusetzen, nach etwa 6 Stunden mit einer Lösung von 3,3 kg calciniertem Natriumsulfat in 17 l heißem Kondenswasser durchkrücken, über Nacht stehenlassen! Am nächsten Morgen Waschwasser abziehen. Ausbeute an saurem Öl: ca. 119 kg. Neutralisieren mit 7200 g Ätznatron (= 6% vom sauren Öl) in Form von 15 l Lauge von 40° Bé, die allmählich eingerührt wird. Gleichzeitig Einstellung auf 60% Ölgehalt mit 28,3 l kaltem Kondenswasser.

2. Öl für Stückfärberei. Schwefelsäuremenge 26,7 kg. Gesamte Waschwassermenge 375 l. Sonstige Arbeitsweise wie bei 1. Ausbeute an saurem Öl: ca. 135 kg. Neutralisieren mit 10 l Ammoniak (25proz.). Einstellen auf 60% Ölgehalt mit 21,7 l Wasser oder Neutralisieren mit 18,3 l Natronlauge 40° Bé + 5 l Ammoniaklösung. Einstellen auf 40% Ölgehalt (250 kg Ausbeute).

3. Öl für Entwicklungsfarben. Schwefelsäuremenge: 24,8 kg (13 1/3 l). Das 24 bis 38 Stunden stehen gelassene Öl kann im Sulfuriergefäß gewaschen werden. Dazu: 20 l Kondenswasser von 35 bis 40° zusetzen, einige Stunden rühren, über Nacht absetzen lassen, die verdünnte Schwefelsäure (ca. 30° Bé) abziehen. Z[illegible]it

Waschung mit 17 l Kondenswasser, dem vorher 3,3 l Natronlauge 40° Bé zugemischt werden (die verdünnte Lauge in dünnem Strahle einrühren!), 1 bis 2 Stunden rühren, über Nacht klären lassen, morgens die noch saure, ca. 20° Bé starke Natriumsulfatlösung abziehen. Ausbeute an saurem Öl: ca. 108 kg. Dieses gibt neutralisiert mit 11,7 l Natronlauge 40° Bé (5,6 kg Ätznatron = 5% vom sauren Öl) ein sehr dickflüssiges, aber gut lösliches Öl. Will man auf 60% Ölgehalt einstellen, so sind vorher 42 l Kondenswasser einzurühren.

NB. Bei der ersten Wäsche das saure Wasser nicht völlig abziehen, da sonst bei der alkalischen Wäsche zu wenig Sulfat gebildet wird und das zu alkalische Öl schlecht absetzt!

4. **Öl für gemischte Altrotfärberei.** Schwefelsäuremenge: 25 kg, Sulfuriertemperatur: 30 bis 35°. Nach 15- bis 18stündigem Stehen mit Lösung von 20,8 kg Soda[1]) in 150 l Wasser waschen. (Starkes Aufschäumen! Auf 100 kg Öl müssen 800 l Volumen des Waschfasses gerechnet werden!)

Nach mehrtägigem Klären erhält man über der schwach sauren Salzlösung ein in Wasser opalisierend lösliches, schwach saures, hellgelbes Öl von 70 bis 75% Fettgehalt, das Alkalizusatz verträgt, ohne dick zu werden. (Für Druckzwecke dasselbe Öl mehrmals gewaschen!)

5. **Öl für Alizarindruckfarben.** Schwefelsäuremenge 25 kg. Nach Sulfurieren 24 bis 36 Stunden stehen lassen. Mit 450 l Wasser waschen, dann ein zweites und drittes Mal mit je 450 l Wasser + 6,7 kg Kochsalz waschen. Nach zweitägiger Klärung mit 3,3% Ätznatron vom ursprünglichen Öl = 8,3 l Natronlauge von 40° Bé neutralisieren[2]). Öl schwach sauer. Ausbeute: ca. 125 kg = 80% Ölgehalt.

6. **Öl für Präparierung gebleichter Ware und zum Ölen von Druckware vor dem Dämpfen[3]).** Zu 100 kg wie bei Nr. 5 sulfuriertem Öl: 18 l Kondenswasser + 14 l Natronlauge von 22° Bé. Es entsteht ein ohne weiteren Alkalizusatz klarlösliches 60proz. Öl.

7. **Durch „Umlösen" gereinigtes Öl für Azofarben.** Schwefelsäure: 33,3 kg. Sulfurierzeit: 12 Stunden (kühlen!), weitere 12 Stunden stehen lassen, dann mit 500 l Kondenswasser von 50° C durcharbeiten und über Nacht klären lassen. Darauf Waschwasser abziehen und das saure Öl in 250 l Wasser mit 17 l Natronlauge 38° Bé lösen. Aus der geklärten Lösung das Öl mit 17 l Salzsäure 19° Bé ausscheiden, klären, abziehen. Das abgezogene Öl mit Wasser und Natronlauge (oder Ammoniaklösung) auf 233 kg stellen. Beim Neutralisieren werden 5870 g Ätznatron (= ca. 3,9% vom ursprünglichen Öl) in Form von Lauge 38° Bé verwendet.

Niedrig sulfurierte Öle, welche man hauptsächlich in der Garnfärberei zur Herstellung sog. gemischter Altrotbeizen benutzt, werden durch Sulfurierung des Ricinusöls mit ca. 14% seines Gewichtes an Schwefelsäure hergestellt. Manche Färbereien gehen ja im Sommer sogar bis 12%[4]) herab. Bei dieser kleinen Menge ist besonders sorgfältiges Durchmischen erforderlich, weil sonst leicht größere Mengen unverändertes Öl darin bleiben können und ein solches, schlecht sulfuriertes, abschmierende Farben gebendes Öl gänzlich unbrauchbar wäre. Auch darf die Temperatur des Raumes, in dem das Öl nach der Sulfurierung zweckmäßig unter öfterem Durchrühren stehen bleibt, nicht unter 15 bis 20° C sein, sonst geht die

---

1) Oder 27 kg Pottasche. — 2) Oder mit 5 bis 6 l Ammoniaklösung. — 3) Vgl. auch die ähnliche Vorschrift auf S. 5 des Werkes über Baumwolldruck, welches die Höchster Farbwerke im Jahre 1907 herausgaben. — 4) Bei 10% Säure läßt sich das mit Ammoniak neutralisierte Öl zwar noch in Wasser emulgieren, enthält aber schon viel unzerlegtes Öl und wird leicht ausgesalzen.

Reaktion nicht zu Ende, und das Öl gibt dann aus diesem Grunde trübe Lösungen und stumpfe abschmierende Farben. Diese Öle werden, da die Erfahrung gezeigt hat, daß sie gewaschen ein rauhes Garn liefern, in der Regel nicht gewaschen, sondern nach der am günstigsten gefundenen Zeit von 2 bis 3 Tagen entweder für sich allein oder in Mischung mit höher sulfurierten Ölen (oder mit Tournanteöl oder Öläther) mit Wasser verrührt und mit Ammoniak oder Pottasche neutralisiert zum Beizen verwendet.

Das Öl büßt an Qualität ein, wenn man es vor dem Neutralisieren länger stehen läßt, wahrscheinlich, weil darin enthaltene esterartige Verbindungen zerfallen. Ebenso sollen die daraus hergestellten alkalischen Ölbeizen nicht länger als einen Tag vor Gebrauch stehen. Derartige Öle bilden daher, insofern es sich um Verwendung in der Rotfärberei handelt, keinen Handelsartikel, da bei allen solchen der Färber nicht weiß, wie alt seine Öle und wieweit die Veränderungen darin erfolgt sind. Da beim Neutralisieren ungewaschener Öle infolge ihres Gehaltes an Schwefelsäure eine beträchtliche Erwärmung eintritt, muß man das saure Öl vorher mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ reinem Kondenswasser mischen, ehe man das Alkali zugibt. Sicherer ist es, mit der Wassermenge so hoch zu gehen, daß man schließlich ein Produkt von nicht über 50% Fettgehalt bekommt. Ferner ist bei konzentrierteren Ölen stets ein Überschuß an Ätzalkali zu vermeiden, weil dabei das Öl sehr dickflüssig und zäh wird, in Wasser nur schwer in Lösung zu bringen ist und merklich stumpfere Farben liefert. Bei schwächeren Einstellungen (unter 50% Fettgehalt) kann man bis zur deutlichen alkalischen Reaktion gehen, überläßt es aber meist lieber dem Konsumenten, die letzte Neutralisation nach seinen Bedürfnissen mit Ammoniak, Pottasche oder Lauge vorzunehmen, und geht unter fleißigem Rühren mit dem Zusatz der am besten ebenfalls vorher mit Wasser verdünnten Lauge bzw. des Ammoniaks nur so weit, daß die anfangs salbenartig weißliche Ölmasse klar und durchsichtig erscheint und beim lebhaften Rühren farblose Seifenblasen auswirft. Ist man von 100 kg Ricinusöl mit 15proz. Sulfurierung ausgegangen, so braucht man schließlich 30 l Ammoniak (25proz.) oder gleich viel Natronlauge von 36° Bé. Die erhaltenen Öle sind bräunlichgelb, zeigen gegen Lackmus eine noch schwach saure Reaktion und geben mit destilliertem Wasser milchige Emulsionen, die bei Zusatz von überschüssigem Alkali in schwach opalisierende Lösungen übergehen. Beim längeren Aufbewahren scheiden solche, nicht vollständig neutralisierte Natronöle meist am Boden eine schwach sauer reagierende, gesättigte Glaubersalzlösung aus, während bei den Ammonsalzen die Abscheidung geringer ist. Hat man daher solche schwach sulfurierte und ungewaschene Öle für bestimmte Zwecke fabrikmäßig zu erzeugen und zu liefern, so müßte man, um ein späteres Absetzen der Salzlösung zu hindern, deren Ausscheidung durch starkes Abkühlen bzw. Ausfrieren beschleunigen und dann das Öl durch leichtes Anwärmen wieder etwas dünnflüssiger machen, um es vom auskrystallisierten Salz bzw. dem Salzwasser trennen zu können. Da niedrig sulfurierte Öle im Materialverbrauch billiger sind wie höher sulfurierte und ihre Lösungen einen stärker fettigen Charakter zeigen, sind sie auch zur Darstellung von Präparaten zum „Schmälzen“ roher Faserstoffe und zum Weichmachen fertiger Waren geeignet.

Bei manchen Färbemethoden für „Neurot“ („Wesserlinger Verfahren“) wird ein mit 18- bis 20 Prozent Schwefelsäure sulfuriertes Rotöl verwendet, das mit lauwarmem Wasser gewaschen und mit Soda neutralisiert ist, worauf die letzte Abstumpfung mit Ammoniak vorgenommen wird.

In den schlesischen und sächsischen Industriebezirken wird vielfach ein mit 22,5 Prozent Säure sulfuriertes Öl verwendet, das, gewaschen und mit Ammoniak oder

Krystallsoda neutralisiert, sowohl für Neurot wie in Kombination mit Tournanteöl für gemischtes Altrot brauchbar ist.

H. Rotöle aus anderen Ölen.

Wie schon eingangs erwähnt, ist das alleinige Ausgangsmaterial für Türkischrotöle das Ricinusöl. Diesen besonderen Vorzug verdient das Ricinusöl der chemischen Konstitution seiner Fettsäure wegen. Denn in der im natürlichen Öl vorkommenden Ricinolsäure ist uns eine Oxyfettsäure geboten, wie sie sonst in keinem anderen Öl, das ebensoleicht und in derselben Menge greifbar wäre, vorkommt. Immerhin wurde schon verschiedentlich, schon aus wirtschaftlichen Gründen, nach einem Ersatzmittel für Ricinusöl gesucht, jedoch, um dies gleich vorwegzunehmen, bis heute ohne Erfolg. In erster Linie kam Olivenöl in Frage. Beim Sulfurieren zeigt dieses gegenüber dem Ricinusöl ein vollständig abweichendes Verhalten. Dem äußeren Anschein nach verläuft die Reaktion wohl ähnlich, aber schon ein nach wenigen Stunden vorgenommener Lösungsversuch zeigt, daß ein anderer Körper entstanden sein muß. Während bei Innehaltung der gleichen Bedingungen das Reaktionsgemisch aus Ricinusöl und Schwefelsäure sich erst nach 12 bis 24 Stunden in Wasser löst, ist es bei demjenigen aus Olivenöl und Schwefelsäure meist schon nach 1 bis 2 Stunden der Fall, und die Sulfurierung muß auch in diesem Moment abgebrochen werden. Weiterhin muß bei der Verarbeitung von Olivenöl sehr darauf geachtet werden, daß die Temperatur nicht zu hoch ansteigt, da sonst leicht Oxydation eintritt. Bei gründlichem Studium der Versuchsbedingungen fällt es aber trotzdem nicht schwer, ein wasserlösliches Öl von tadelloser Beschaffenheit aus Olivenöl herzustellen. Jedoch wird es heute kaum mehr jemand einfallen, dasselbe als Ersatzmittel für Türkischrotöl anpreisen zu wollen. Für andere Zwecke ist es dagegen weit besser geeignet als Türkischrotöl, und wir finden deshalb auch im Handel heute Öle, die aus Olivenöl hergestellt sind, für Spezialzwecke der Veredelungsindustrie (Brillant Avirol H. Th. Böhme A.-G.). Eine allgemeine Vorschrift für die Herstellung von wasserlöslichen Ölen aus Olivenöl läßt sich schwer geben, da für jeden Verwendungszweck eine andere Arbeitsmethode üblich ist. Wenn früher angenommen wurde, daß das saure Reaktionsgemisch sich schwer auswaschen ließe, so kann man heute sagen, daß dies lediglich eine Frage des Verfahrens ist. Man hat deshalb auch früher wohl empfohlen, Olivenöl nach dem Sulfurieren teilweise zu neutralisieren, und benutzt dann etwa folgende Vorschrift:

100 kg Olivenöl werden in bekannter Weise mit 20 kg Schwefelsäure 66° Bé sulfuriert und nach eintägigem Stehen mit einer Lösung von 10 kg calcinierter Soda in 50 l Wasser in einem Faß von 350 bis 550 l Inhalt durchgerührt, bis die Kohlensäureentwicklung zu Ende ist. Dann füllt man das Faß mit Kondenswasser auf und läßt 2 Tage klären, worauf das schwach saure Wasser abgezogen und das saure Öl durch Einrühren von 4,5 kg Ätznatron (in 85 l Wasser gelöst) bei 25 bis 30 °C neutralisiert wird. Man erhält so ein ca. 33proz. Öl. Wird ein ausgesprochen alkalisches Öl gebraucht, so kann man beim Neutralisieren bis zu 10 kg Soda beimischen. Vielfach arbeitet man auch mit Gemischen aus Ricinusöl und Olivenöl, um die Schwierigkeit der Verarbeitung reinen Olivenöls zu umgehen. Jedoch ist hier zu sagen, daß es wesentlich vorteilhafter ist, beide Öle getrennt von einander zu sulfurieren und sie erst vor dem Waschen miteinander zu mischen. Ein Grund hierfür ist, wie ja schon oben angegeben, der, daß sich die Reaktion zwischen Olivenöl und Schwefelsäure viel rascher vollzieht als die Umsetzung von Ricinusöl mit

der Säure. Wie das Mischungsverhältnis gewählt werden soll, richtet sich nach den Bedingungen des Käufers. Im allgemeinen sind Olivenrotöle reicher an Neutralfett als Ricinusrotöle, und dieser Gehalt an Neutralfett läßt sich in den Mischungen verschieden variieren. Die sonstigen, hauptsächlich Triolein enthaltenden Öle[1]) schließen sich in ihrem Verhalten dem Olivenöl an (z. B. Cottonöl) und können in gleicher Weise wie dieses zur Rotölherstellung benutzt werden. Von den hiervon wesentlich verschiedenen Ölen kommt nur noch das Rüböl in Betracht, doch stehen die daraus erzeugten Rotöle denen aus Ricinusöl weit nach, bzw. läßt die Qualität der mit solchen Beizen erzielten Farben oder Drucke zu wünschen übrig, und sie sind daher wohl nirgends mehr anzutreffen.

Trane werden bekanntlich für die Zwecke der Lederindustrie in größtem Ausmaße sulfuriert, jedoch kommen die daraus hergestellten wasserlöslichen Öle für die Textilindustrie kaum in Frage, da durch die Sulfurierung die stark ungesättigte und stark riechende Tranfettsäure nicht entfernt wird und der Ware ihren Geruch erteilen würde. Die aus Tran hergestellten Öle werden höchstens noch in seltenen Fällen als Netzöle und Batschöle für Kunstwolle, Jute und ordinäre Baumwollartikel verwendet.

IV. Ersatzmittel für Türkischrotöle.

A. Türkischrotöl-ähnliche Spezialpräparate.

Den ersten systematischen Versuch, als Ersatz für die gewöhnlichen Türkischrotöle für gewisse Zwecke Produkte von bestimmter Zusammensetzung und bestimmten Eigenschaften einzuführen, repräsentieren die beiden D.R.P. 60579 und 64073 der Firma Schmitz & Tönges in Heerdt aus den Jahren 1890 bis 1892. Gegenstand des ersteren ist die Herstellung von oxyfettsauren Glycerinestern und von Oxyfettsäuren. Zunächst werden aus Triglyceriden durch Einwirkung von Schwefelsäure sulfofettsaure Glycerinester bzw. aus freien Fettsäuren Sulfofettsäuren dargestellt, welche nach Trennung von überschüssiger Säure durch Erhitzen auf 110 bis 120° in offenen Gefäßen unter Abspaltung von schwefliger Säure in Oxyfettsäureester bzw. Oxyfettsäuren umgewandelt werden.

Die Sulfurierung erfolgt wie gewöhnlich unter Kühlung und Innehaltung der früher erwähnten Temperaturen. Nach der in Laubers Handbuch des Zeugdruckes (I. Aufl. **2**, 324f.) auf Grund von Privatmitteilungen der Patentinhaber gegebenen Beschreibung des Prozesses lassen sich aus vorwiegend Triolein enthaltenden Ölen hierbei z. B. mono-, di- und trisulfoölsaure Glycerinester herstellen, indem Schwefelsäure eintritt, ohne daß Abspaltung von Glycerin erfolgt. Eine solche findet auch während des Auswaschens nicht statt, wenn man vorsichtig arbeitet. Beim Erhitzen gehen diese Ester in die entsprechenden „Oxyölsäureester" über, wobei jedoch das Triglycerid der „Oxyölsäure" unter Wasseraufnahme in Glycerin und freie „Oxyölsäure" zerfällt. Letztere kann man auch herstellen, wenn man freie Ölsäure sulfuriert und ebenso erhitzt. Das bei der geschilderten Reaktion entstehende Produkt ist offenbar nicht identisch mit der durch Hydrolyse des Oxystearinschwefelsäureesters entstehenden Oxystearinsäure, da die Umwandlung bei der Erhitzung auf 110° unter Oxydation erfolgt. Das Verhalten der entstehenden Oxyfettsäuren spricht für ihre Einordnung in die Reihe

1) Vgl. auch Studien über Herstellung von Türkischrotölen und Seifenpräparaten für Färbereizwecke von F. Erban und A. Mebus, Ztschr. f. Farbenindustrie 1907, H. 11/12.

der Ricinolsäure. Sie bestehen wahrscheinlich aus Isomeren der Ricinolsäure und höher hydroxylierten Verbindungen der gleichen Reihe. Wie die Reaktion bei Anwendung von Ricinusöl verläuft, ist leider nicht näher angegeben, obgleich gerade dieses das technisch wichtigste Ausgangsmaterial dafür bildet.

Die Produkte schließen sich in ihren Eigenschaften der Ricinusölsäure an, sowohl was das Verhalten beim Neutralisieren wie auch das gegen Kalksalze betrifft; sie enthalten keine abspaltbaren Sulfogruppen mehr, können also ohne Gefahr des Auftretens einer sauren Reaktion stark gedämpft werden und sind gute Fixationsmittel für Metallbeizen. Auch in der Appretur sind diese Produkte brauchbar, nur dürfen sie nicht gleichzeitig mit Magnesiasalzen angewendet werden, da sonst sofort Niederschläge entstehen.

Die unter Benutzung von Oxyölen hergestellten Beiz- und Appreturpräparate gelangen als freie Säuren sowie als saure und neutrale Natron- und Ammonsalze in den Handel.

Beim Lagern der aus freien Säuren bestehenden Oxyölsäurepräparate tritt ein Rückgang der Ammoniaklöslichkeit ein, der auf Anhydrisierungs- oder Polymerisationsvorgängen beruhen dürfte.

Die aus Triglyceriden hergestellten, partiell hydroxylierten Ester gelangen unter dem Namen „Oxyöläther" oder auch kurz als „Öläther" in den Handel, und zwar als Ersatz für Tournanteöle in der Altrotfärberei. Einerseits haben diese Öläther noch das Verhalten der Glyceride, sie lassen sich mit anderen fetten Ölen mischen und bringen dieselben in Lösung, andererseits besitzen sie aber auch schon sauren Charakter, können daher salzartige Verbindungen bilden und sind deshalb für die Einwirkung der Alkalien leichter zugänglich wie normale Triglyceride.

Das im Handel befindliche Produkt stellt ein hellgelbes, dickflüssiges Öl dar, welches sich mit Wasser emulgiert, bei Zusatz von Natronlauge eine weißflockige Emulsion gibt, auch mit Pottasche sehr gute und homogene Emulsionen liefert und sowohl neutrales Olivenöl wie auch Tournanteöl beim Mischen auflöst. Durch seine relativ leichtere Verseifbarkeit unter Bildung oxyfettsaurer Salze wird es beim Trocknen der pottaschehaltigen Ölbeizen auf der Faser leicht gespalten und verseift, wodurch die beim Zurückbleiben unverseifter Triglyceride zu befürchtenden Übelstände (unegale, stellenweise bronzige und abschmierende Färbungen) vermieden werden.

Das zweite Patent (D.R.P. 64073) der Firma Schmitz & Tönges betrifft die Herstellung von Dioxyfettsäuren aus Monooxyverbindungen. Die letzteren werden mit der zur Bildung von Monosulfooxysäuren erforderlichen Menge Schwefelsäure langsam unter Rühren und Kühlen im Laufe von 12 Stunden versetzt. Dann wird das gebildete Produkt durch Waschen von der überschüssigen Säure befreit und wieder durch Erhitzen auf 110 bis 120° C in offenen Gefäßen unter Abspaltung von schwefliger Säure in Dioxyfettsäuren übergeführt, die dann auch wieder gewaschen und gereinigt werden können.

Nach einer von W. Herbig in Lehnes Färberzeitung 1904, 38 gemachten Bemerkung brachte auch die Aktiengesellschaft für chemische Industrie, „Union" in Prag, Ölpräparate unter dem Namen Oxyoleate in den Handel, die nach zuverlässigen Informationen durch Oxydation mit Luft aus Ricinusöl erzeugt waren.

B. Monopolseife und ähnliche Präparate.

Eine noch größere Bedeutung für die Entwicklung der modernen Türkischrotölerzeugung erlangte eine andere Gruppe von Stoffen, deren Repräsentanten vor allem Monopolseife von der Firma Stockhausen & Co. und Avirol KM von der Firma H. Th. Böhme sind. Für die Herstellung dieser Türkischrotölpräparate war grundlegend das D.R.P. 113433 der Firma Stockhausen & Co. vom Jahre 1896. Mit diesen Präparaten ist die Türkischrotölfabrikation insofern in ein neues Stadium getreten, als damit den Verbrauchern Öle in die Hand gegeben wurden, die gegenüber den gewöhnlichen Türkischrotölen eine erhöhte Beständigkeit gegen Kalk- und Magnesiasalze bzw. auch gegen verdünnte Säuren aufweisen. Wie schon bei dem Kapitel „Waschen" erwähnt wurde, ist die Gefahr der Zersetzung der durch Sulfurierung gebildeten Schwefelsäureester außerordentlich groß. Die in dem sauren Waschwasser enthaltene Schwefelsäure wirkt natürlich wie alle Säuren hydrolysierend auf den Ester ein und zerstört wieder einen wichtigen Teil dieser Verbindung. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, kam man auf den Gedanken, überhaupt nicht zu waschen, sondern das saure Reaktionsgemisch nach dem üblichen Stehen direkt mit Alkalilauge zu neutralisieren. Die überschüssige Schwefelsäure mußte sich dann in Form von Glaubersalz aus den Ölen abscheiden. Außerdem wird durch die bei dieser Neutralisation gebildete Reaktionswärme ein Teil der molekularen Reaktionsprodukte polymerisiert, und diese Polymerisationsprodukte der Sulforicinolsäure, bzw. der Glyceride derselben, sind ebenfalls Verbindungen, deren Salze, vor allem die Erdalkalisalze, sich durch leichtere Löslichkeit im Wasser auszeichnen. Es ist dies eine sehr glückliche Lösung der Frage des Waschens, die ja in dem erwähnten Patent von Stolle & Kopke (vgl. S. 364) ebenfalls versucht wurde. Jedoch ist dem hier beschriebenen Verfahren ein Vorteil gegenüber jenem einzuräumen.

In der Beschreibung wird folgendes Beispiel angegeben: 100 kg Ricinusöl sollen mit 30 kg Schwefelsäure 66° Bé derartig sulfuriert werden, daß keine Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet, und dann unter öfterem Durchrühren ein bis zwei Tage kühl stehen bleiben. Das angewendete Verhältnis entspricht nahezu dem Molekularverhältnis von 3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Triglycerid, wobei man schon gewöhnlich einen Zerfall des Triglycerids unter Abspaltung des Glycerins und Bildung von 3 Mol. Ricinolschwefelsäure erzielt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es durch Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen möglich ist, die Anlagerung der Schwefelsäure ohne Zerfall des Triglycerides zu erreichen. Das erhaltene saure Produkt kann nun nach Angabe der Patentschrift auf zwei Methoden verarbeitet werden:

1. Zu 100 kg des sauren Gemisches (welches somit ca. 23 kg Schwefelsäure und 77 kg Ricinusöl enthält) werden 60 kg Natronlauge 36 bis 37° Bé auf einmal rasch und unter tüchtigem Rühren zugegeben, wobei Erhitzung der Masse eintritt und dieselbe klar und gelblich wird. Das Reaktionsprodukt bleibt 2 bis 3 Tage stehen, wobei Glaubersalz auskrystallisiert (wieviel, ist leider im Patent nicht angegeben, so daß man auch keinen Anhaltspunkt dafür hat, welcher Teil der Säure sich der Reaktion entzogen hat oder ob schon bei diesem Neutralisieren eine Abspaltung von Schwefelsäure stattfindet). Die von den abgeschiedenen Krystallen getrennte Ölmasse soll nun so lange gekocht werden, bis sie nicht mehr schäumt und kalt gelatiniert.

2. Man kann aber auch 100 kg des sulfurierten Öles mit 100 bis 200 kg lauwarmer Kochsalzlösung 25 bis 30° Bé auswaschen und d[illegible] durch [illegible]

sigen Säure befreien. Nach gutem Durchrühren läßt man mehrere Tage zur Abscheidung stehen, zieht ab und setzt zu 100 kg des so gereinigten sauren Öls 39 kg Natronlauge 36 bis 37° Bé hinzu, rührt gut durch und kocht wieder wie bei 1.

In der Patentschrift heißt es ferner, daß man anstatt der angegebenen Menge starker Natronlage auch die entsprechenden Mengen schwächerer Laugen benutzen könne, wobei man Lösungen der neuen Produkte erhalte, die sich evtl. eindampfen lassen, oder endlich, daß es auch zulässig sei, zuerst durch Neutralisieren der sauren Ölmasse ein Türkischrotöl herzustellen und dieses dann mit dem erforderlichen Laugenüberschuß zu erhitzen.

Wesentlich bei dem Verfahren ist, wie schon oben erwähnt, daß bei der Neutralisation eine Polymerisation eintritt. Sollte die Reaktionswärme auf irgendeine Art und Weise zurückgehalten worden sein, so müssen die Öle nach der Neutralisation eine Zeitlang gekocht werden, um die Polymerisation zustande zu bringen.

Unter dem Namen „Monopolbrillantöl" bringt die Firma Stockhausen & Co. ein flüssiges Produkt in den Handel, das wohl nichts anderes darstellt als eine Auflösung der Monopolseife in Wasser. Andere Öle als Ricinusöle scheinen zu dieser Art der Verarbeitung bis jetzt noch nicht herangezogen worden zu sein, wenigstens werden im Handel keinerlei derartige Öle angetroffen.

Unter dem Namen „Avirol KM" bringt die Firma H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz, ein Spezialpräparat, das die Eigenschaften der Monopolseife in bezug auf Kalk-, Säure- und Magnesiabeständigkeit aufweist. Die Fabrikation geschieht nach geheimem Verfahren, jedoch ist anzunehmen, daß es sich von dem der Monopolseife nicht wesentlich unterscheidet. Der Umstand, daß auch Präparate mit hohem Fettgehalt flüssig sind, läßt allerdings darauf schließen, daß die Polymerisation u. U. eine etwas andere ist. Außerdem unterscheidet sich das Avirol KM von anderen ähnlichen Präparaten sowie auch von Monopolseife durch seinen außerordentlich geringen Gehalt an Neutralsalz. Die Kalkbeständigkeit übertrifft nach eigenen Beobachtungen diejenige eines Monopolbrillantöles, das den gleichen Fettgehalt aufweist. Eine ausführliche Untersuchung bzw. Gegenüberstellung dieser beiden Präparate befindet sich in Herbig, „Die Öle und Fette in der Textilindustrie", S. 272[1]).

Türkonöl: Anschließend an die beiden vorangegangenen Produkte ist noch zu nennen das von der Firma Buch & Landauer, Berlin, in den Handel gebrachte „Türkonöl". Auch dieses Öl zeichnet sich durch eine hohe Beständigkeit gegen Kalk- und Magnesiasalze sowie verdünnte Säuren aus. Über die Herstellung des Türkonöles ist bisher nichts bekanntgeworden, es läßt sich auch nur vermuten, daß entweder ein ähnliches Verfahren eingehalten wird wie dasjenige, welches dem Stockhausen-Patent zugrunde liegt, oder daß, um eine Erhöhung des Ricinolschwefelsäuregehaltes zu erzielen, bei der Sulfurierung anhydridhaltige Schwefelsäure verwendet worden ist.

Alle die genannten Präparate unterscheiden sich also ihrer chemischen Konstitution nach im großen und ganzen wohl kaum. So sehr auch die Versuchsbedingungen im einzelnen abgeändert sein mögen, so laufen sie alle auf den einen Endzweck hinaus, die Sulfurierung so zu leiten, daß ein möglichst hoher Prozentsatz an Ricinolschwefelsäure entsteht und außerdem durch direkte Neutralisierung auf der einen Seite bzw. durch Polymerisation der entstandenen Produkte auf der anderen Seite für möglichst stabile Bindung der geschaffenen Reaktionsprodukte zu sorgen.

---

[1]) Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart 1923.

Anhang.

Lösung von Extraktionsmitteln in sulfurierten Ölen.

Schon frühzeitig hat man den Wert der fettlösenden Kohlenwasserstoffe für die Wäscherei erkannt und auch bald versucht, dieselben mit Hilfe von Seifen in einen kolloiddispersen Zustand überzuführen. Die geringe Beständigkeit der Seifen führte aber doch bald dazu, nach anderen Methoden zu suchen, um Kohlenwasserstoffe in Lösung zu bringen. Nach der Herstellung der Monopolseife war es natürlich, daß die Firma Stockhausen & Co. ein Präparat auf den Markt brachte, das die Verwendung dieses verhältnismäßig hoch kalkbeständigen Öles in Gemeinschaft mit einem fettlösenden Kohlenwasserstoff erstrebte. Daraus entsprang das D.R.P. 169930, das diese Firma 1904 erhielt und das ein Verfahren zum Auflösen von Kohlenwasserstoffen in sulfurierten Ölen schützt. Damit war gegenüber der alten Methode, Kohlenwasserstoffe in Seifen aufzulösen, ein erheblicher Fortschritt erzielt, und es ist selbstverständlich, daß sich die Industrie dieses neuen Präparates gern bediente. Nach der von Stockhausen gegebenen Herstellungsvorschrift setzt man zur Lösung von 1 Tl. Monopolseife in $^1/_2$ bis 1 Tl. Wasser z. B. 1 bis 2 Tl. Tetrachlorkohlenstoff, wobei es durch einen entsprechenden Alkalizusatz ermöglicht wird, die zugesetzte Menge zu erhöhen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte kommen unter dem Namen „Tetrapol" in den Handel und enthalten ca. 20% Fettsäure und fast ebensoviel Tetrachlorkohlenstoff. Sie vereinigen, wie schon gesagt, die lösenden und extrahierenden Eigenschaften des Tetrachlorkohlenstoffes mit denjenigen der Monopolseife und haben den Vorteil, daß sie sich in wässeriger Lösung anwenden und nach beendeter Präparation sich durch Wasser vollständig wegwaschen lassen. Dagegen haben diese Präparate in dem Gebiet der Gerberei wenig Eingang gefunden, vor allem ist die Möglichkeit, mit diesen und ähnlichen Präparaten Leder zu entfetten, sehr gering, so daß man hier immer noch auf die wasserunlöslichen, reinen Kohlenwasserstoffe angewiesen ist. Eine bedeutsame Erweiterung erfuhr die Reihe der verwendbaren Lösungsmittel durch die vom Konsortium für elektrische Industrie in Nürnberg fabrikmäßig dargestellten, höhersiedenden Homologen des Tetrachlorkohlenstoffs bzw. durch die Darstellung der chlorierten Acetylene. Vielfache Verwendung findet heute Trichloräthylen bzw. auch Perchloräthylen, und wir treffen hier nun im Handel eine Reihe von Produkten an, die unter Verwendung dieser Kohlenwasserstoffe hergestellt sind.

V. Untersuchung und Bewertung der Türkischrotöle.

Für den Wert eines Türkischrotöles ist in erster Linie bestimmend sein Gehalt an Gesamtfett. Daneben ist von Bedeutung der Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure, da, wie früher bereits bemerkt, die durch Veresterung der Hydroxylgruppe der Ricinolsäure mit Schwefelsäure entstehende Verbindung für die charakteristischen Eigenschaften des Türkischrotöles, z. B. das Lösungsvermögen für Neutralfett usw., von großer Bedeutung ist. Neben der analytischen Untersuchung muß aber auch eine praktische Prüfung der Brauchbarkeit des Öles für den gerade vorliegenden Verwendungszweck angestellt werden, da häufig gewisse Mängel, die durch Fehler in der Herstellungsweise bedingt sind, erst bei der Verwendung zum Ausdruck kommen und nicht ohne weiteres durch die Analyse nachweisbar

sind. Bei den praktischen Proben wird zum Vergleich das Verhalten einer als gut erprobten Standardmarke herangezogen. Von analytischen Bestimmungen pflegt man folgende anzuführen:

1. Gesamtfett,
2. Schwefelsäure,
3. freie Säure,
4. Neutralfett,
5. Unverseifbares,
6. Polymerisation,
7. Art des zugrunde liegenden Öles,
8. Alkali und Ammoniak,
9. Neutralseife,
10. Schwermetallseife,
11. Wasser,
12. Glycerin.

Von praktischen Proben werden gewöhnlich folgende angestellt:

1. Beständigkeit gegen Säure, Erdalkali und Salze,
2. Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe,
3. Emulgiervermögen,
4. Prüfung der Verwendbarkeit in der Färberei, Appretur und Gerberei.

A. Analytische Prüfung der Türkischrotöle.

I. Bestimmung des Gesamtfettes.

Unter der Bezeichnung Gesamtfett versteht man in der Praxis verschiedene Definitionen:

1. Bezeichnet man als Gesamtfett das Quantum der ursprünglichen Neutralöle, welche zur Erzeugung von 100 Tl. Rotöl verwendet wurden. Sind z. B. zur Erzeugung von 100 Tl. Rotöl 60 Tl. Ricinusöl verbraucht worden, so beträgt nach dieser Definition der Gesamtfettgehalt 60%.

2. Das in dem zu untersuchenden Öl tatsächlich vorliegende Gemisch aus Fettsäure, Sulfofettsäure und Neutralfett, wie es bei der im nachfolgenden beschriebenen Schnellmethode bestimmt wird.

3. Das Gemisch von freien Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Neutralfett und Unverseifbarem (soweit es aus den oben verwendeten Fetten und Ölen stammt), das bei vollständiger Abspaltung der organischen Schwefelsäure erhalten wird. Diese analytisch gefundene Gesamtfettmenge ist allerdings ein wenig geringer als die im Ricinusöl tatsächlich enthaltene Fettmenge, weil sich die Fettschwefelsäureester beim Kochen mit Säure zum Teil anhydrisieren. Man spricht also am besten überhaupt nicht von Gesamtfett, sondern definiert als analytisch bestimmbar die Gesamtfettsäuren als freie nicht kondensierte bzw. polymerisierte Säuren.

Prinzip der Methode.

Die an die Fettsubstanz gebundene Schwefelsäure wird durch Erhitzen mit Salzsäure abgespalten und das resultierende Ölgemisch nach Entfernen der Mineralsäure gesammelt. Nach A. Grün[1]) zerfällt der Schwefelsäureester der Ricinolsäure dabei zum Teil in Schwefelsäure und Ricinolsäure, zum Teil aber auch in

1) Ad. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925. S. 422.

Schwefelsäure und Diricinolsäure. Der Gehalt an polymerisierten Säuren wird also bei der Schwefelsäureabspaltung vermehrt. Etwa vorhandenes Neutralfett wird während der kurzen Salzsäureeinwirkung kaum gespalten, hingegen das sulfurierte Neutralfett in Diglyceride oder Monoglyceride von Schwefelsäureestern zerlegt.

Ausführung: handelsübliche Prüfung (Schüttelzylindermethode).

Für die Bestimmung des Gesamtfettes ist die im folgenden beschriebene, sehr ungenaue Methode der Fettbestimmung durch Ablesung des Volumens handelsüblich.

100 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem engen, graduierten Zylinder mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit gesättigter Kochsalzlösung auf 500 ccm aufgefüllt, alsdann wird unter öfterem Schütteln erwärmt. Beim Erkalten setzt sich das Fett als klare Schicht über der Salzlösung ab. Die abgelesene Anzahl Kubikzentimeter zeigt direkt den Gehalt an Gesamtfett an.

Eine andere Vorschrift von Erban lautet:

50 g Öl werden in 100 ccm heißem, destilliertem Wasser gelöst, nötigenfalls durch einige Tropfen Ammoniak geklärt und in einen Schüttelzylinder von 200 bis 250 ccm Inhalt gebracht, in dem sie durch vorsichtiges Zutropfen von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure zerlegt werden. Zur Vervollständigung der Abscheidung des Fettes werden 15 g Kochsalz zugesetzt und mehrmals durchgeschüttelt, wonach man den Zylinder zur Klärung bei 50 bis 60° C 6 Stunden stehen läßt. Nach dem Erkalten wird das Volumen der ausgeschiedenen Fettsäuren abgelesen und das Gewicht in Grammen und das Volumen in Kubikzentimetern einander gleichgesetzt da die Dichte der abgeschiedenen Fettsäuren annähernd gleich 1 ist. Sowohl die Ölschicht als auch das darunter abgeschiedene saure Salzwasser sollen möglichst klar sein.

Zur Kritik dieser an sich sehr ungenauen Methode ist noch zu sagen, daß man besser das spezifische Gewicht der abgeschiedenen Fettsäure durchschnittlich zu 0,945 annimmt, so daß 1 ccm abgeschiedene Fettsäure etwa 3,33% Gesamtfett entspricht. Die Resultate der Methode lassen Fehlerquellen bis zu ± 10% zu; sie ist also nur für eine außerordentlich rohe Prüfung brauchbar.

Präzisionsmethode.

Zirka 5 bis 10 g des zu untersuchenden Rotöles werden in einem Extraktionskölbchen in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit ca. 15 bis 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und hierauf unter öfterem Umschütteln wenigstens $^1/_4$ Stunde gekocht. Es muß so lange gekocht werden, bis sich die ölige und wässerige Schicht vollständig klar voneinander abscheiden. Nach einigem Abkühlen spült man mit Wasser und mit ca. 100 ccm Äther in einen Scheidetrichter, schüttelt durch, läßt nach dem Absetzen die wässerige Schicht ablaufen und wäscht die ätherische Lösung der abgeschiedenen Fettsäure 3 mal mit je 15 ccm Wasser. Die wässerige Schicht und die Waschwässer werden für die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure vereinigt aufbewahrt. Die Ätherlösung wird in einem gewogenen Kolben bis zur vollständigen Verdampfung des Äthers auf dem Wasserbade erhitzt; hierauf wird das Kölbchen 1 bis 2 Minuten über freier Flamme erhitzt und dann $^1/_2$ Stunde bei 105° im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Diese sehr genau arbeitende Methode kann auch zur Beschleunigung nach Art der Wachskuchenmethode zu Ende geführt werden, indem man vor oder nach der Zersetzung eine genau gewogene Menge, ca. 10 g, Wachs zugibt. Man rührt z. B. nach der Zersetzung mit Salzsäure, die hier besser in einem Porzellantiegel vor-

genommen wird, langsam ca. 10 g Wachs oder Hartparaffin in die heiße Lösung ein und wartet unter öfterem Umrühren so lange, bis sich das Fett abgeschieden hat und die wässerige Schicht klar geworden ist. Hierauf läßt man erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstab ab, spült ihn mit möglichst wenig Wasser über dem Tiegel ab und stellt ihn auf Fließpapier. Der Tiegelinhalt wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die Fettpartikelchen, die an den Wänden haften oder sich beim Waschen des Kuchens herausgelöst haben, zu 1 bis 2Tropfen gesammelt haben. Man nimmt dann den Tiegel vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen des Tiegels leicht an die Wand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man gießt die Lösung ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in den Tiegel zurück und schmilzt ihn zur Entfernung der noch darin enthaltenen Salzsäure mit 50 ccm heißem destilliertem Wasser um; nach lebhaftem Durchrühren läßt man erkalten. Das abgegossene Waschwasser soll nur noch schwach sauer reagieren. Hierauf trocknet man den wieder isolierten Fettkuchen 1 Stunde bei 70° und eine zweite Stunde bei 100° und wiegt nach dem Erkalten.

Diese Krüger-Benediktsche Methode arbeitet an sich etwas rascher als die Äthermethode von Herbig, hat aber den Nachteil der ungenauen Resultate.

II. Fettschwefelsäuren.

Bestimmung der Gesamtschwefelsäure (organisch gebundene Schwefelsäure).

Zur Abspaltung der Schwefelsäure genügt es, das Türkischrotöl in wässeriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure einige Zeit zu erhitzen, wie dies bei der Bestimmung des Gesamtfettes angegeben ist. Man erhält dort, wie erwähnt, in der wässerigen Lösung bzw. in den vereinigten Waschwässern die Gesamtschwefelsäure in Form von Bariumsulfat, wenn man diese vereinigten Lösungen mit Chlorbarium in der Hitze fällt.

Zur Bestimmung der an Alkali gebundenen Schwefelsäure werden ca. 3 g Substanz im Scheidetrichter mit einer Mischung von 5 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 25 bis 50 ccm Äther kräftig durchgeschüttelt. In der wässerigen Salzlösung, die sich nach einiger Zeit abgeschieden hat, befindet sich das Sulfat; man zieht die Salzlösung ab, schüttelt den Scheidetrichterinhalt 2mal mit Kochsalzlösung aus, säuert die vereinigten wässerigen Auszüge mit Salzsäure an, kocht und fällt mit Chlorbarium.

Die organisch gebundene Schwefelsäure ergibt sich als Differenz Gesamtschwefelsäure weniger an Alkali gebundene Schwefelsäure.

Auswertung: Der Ricinolschwefelsäureester $C_{17}H_{32}(OSO_3H)COOH$ enthält in 378 Tl. 80 Tl. SO_3, der Oxystearinschwefelsäureester $C_{17}H_{34}(OSO_3H)COOH$ enthält 80 Tl. SO_3 in 380 Tl. Man findet also den Prozentgehalt des Rotöles an Fettschwefelsäureester, indem man die Prozente organisch gebundene, als SO_3 berechnete Schwefelsäure mit 4,725 multipliziert. Um den sog. Sulfurierungsgrad zu bestimmen, addiert man Gesamtfett- und SO_3-Gehalt und berechnet den Prozentsatz dieser Summe (Fettsäure und Fettschwefelsäure) an Schwefelsäure.

III. Freie (nicht sulfurierte) Fettsäuren.

Zur Ermittlung derselben berechnet man aus der gebundenen Schwefelsäure die äquivalente Menge Oxyfettsäure und zieht den gefundenen Wert von der Menge der Gesamtfettsäuren ab.

378 Tl. Ricinolschwefelsäure enthalten, wie oben erwähnt, 80 Tl. SO_3 und 298 Tl. Ricinolsäure. Ist der Prozentgehalt des Rotöles an Gesamtfettsäure $= a$, der Prozentgehalt an $SO_3 = b$, so ergibt sich der Gehalt an mit Schwefelsäure gebundener Fettsäure zu $\frac{298}{80} \cdot b = 3{,}735 \cdot b$ und der Gehalt an nichtsulfurierten Fettsäuren aus der Formel: Prozent freie Säure $= a - 3{,}725 \cdot b$. Die Formel gilt annähernd auch für die Produkte aus Tournanteöl, Olein usw. Sie gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß keine schwefelsäurereicheren Verbindungen vorhanden sind, wie z. B. Dioxystearin-Dischwefelsäureester.

IV/V. Neutralfett und Unverseifbares.

30 g des zu untersuchenden Öles werden mit 50 ccm destilliertem Wasser, 20 ccm Ammoniaklösung und 30 ccm reinem Glycerin gelöst, worauf man 2- bis 3 mal mit je 100 ccm Äther oder einem anderen nicht chlorhaltigen Fettlösungsmittel ausschüttelt; die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mehrmals mit Wasser und destilliert das Lösungsmittel ab. Man trocknet hierauf den Rückstand bei 100° und bringt ihn zur Wägung. Er enthält Neutralfett und Unverseifbares. Unverseifbare Stoffe, die evtl. dem fertigen Öl zugesetzt sind, wie z. B. Mineralöl, können nach den bekannten Methoden bestimmt werden[1]).

VI. Bestimmung der polymerisierten Säuren.

Wie schon öfters erwähnt, ist in jedem Rotöl die Möglichkeit vorhanden, polymerisierte Ricinolsäurederivate aufzufinden. Die Spezialpräparate, wie Monopolseife, Avirol usw., bestehen zum größten Teil aus polymerisierten Produkten, und es ist von Wichtigkeit, für die Bewertung eines derartigen Spezialöles den Gehalt an Polymerisationsprodukten zu bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung wird die nach dem Ausäthern des Neutralfettes und des Unverseifbaren verbleibende ammoniakalische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt und zwecks Spaltung der Schwefelsäureester möglichst kurze Zeit gekocht. Haben sich die Fettsäuren klar abgeschieden, so nimmt man sie in Äther auf, wäscht sie dreimal mit je 15 ccm Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, dampft den Äther ab und nimmt den Rückstand mit reinem, neutralem Alkohol auf. In dieser Lösung wird dann die Esterzahl bestimmt.

Der Vorteil der Methode ist der, daß die Fettsäure nicht erst getrocknet und gewogen zu werden braucht, so daß auch eine evtl. auftretende weitere Anhydrisierung vermieden wird. Man kann im Gegenteil ihr Gewicht aus der Einwage, dem Gehalt an Gesamtfett, Neutralfett und Verseifbarem berechnen. Für die Auswertung der Analyse von Türkischrotöl aus Olivenöl usw. kann man die Esterzahlen der Polyricinolsäuren zugrunde legen, weil die polymerisierten Säuren dieser Rotöle größtenteils aus kondensierten Oxystearinsäuren bestehen, deren Molekulargewichte von denen der entsprechenden Ricinolsäurederivate nur ganz unwesentlich abweichen.

Wir geben im folgenden eine Tabelle der Esterzahlen der Ricinolsäure und der im wesentlichen auftretenden Polyricinolsäuren an:

Ricinolsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	Mol.-Gewicht:	298,0	Esterzahl	0,0
Diricinolsäure	$C_{36}H_{66}O_5$	„	578,7	„	96,95
Triricinolsäure . . .	$C_{54}H_{98}O_7$	„	859,0	„	130,6
Tetraricinolsäure . . .	$C_{72}H_{130}O_9$	„	1139,3	„	147,8

1) Vgl. Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie I., herausgegeben von der „Wizöff". Stuttgart 1927.

Ist demnach die Esterzahl der Gesamtfettsäure kleiner als 100, so besteht das Gemisch wohl aus Ricinolsäure und Diricinolsäure, liegt aber die Esterzahl wesentlich über 100, liegen Gemische aus Di- und Triricinolsäure oder auch Di- und Tetraricinolsäure vor. Der Prozentgehalt an Diricinolsäure berechnet sich aus der Esterzahl E nach der Formel $\frac{100 \cdot E}{96,95}$. Analog kann man den Gehalt an höher kondensierten Polyricinolsäuren berechnen. Für den Fall, daß die Esterzahl über 100 liegt, also auf Gemische von Di-, Tri- bzw. Tetraricinolsäuren hinweist, kann man den Gehalt an den einzelnen Säuren einigermaßen schätzen. Rotöle guter Qualität zeigen Esterzahlen von etwa 30 bis 40, die von Monopolseife schwanken zwischen 50 und 60, die von Avirol KM beträgt 70—80.

VII. Bestimmung der Art des zugrunde liegenden Öles.

In den meisten Fällen handelt es sich hier nur um die Feststellung, ob das untersuchte Rotöl aus Ricinusöl erzeugt ist oder aus einem anderen Material. Häufig genügt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der abgeschiedenen Fettsäuren. Ist d_{15} kleiner als 0,96, so liegt kein reines Ricinusöl vor. Die Bestimmung der Acetyl- bzw. Hydroxylzahl, wie auch der Jodzahl, der abgeschiedenen Fettsäuren oder des isolierten Neutralfettes gibt auch hierüber Auskunft. Natürlich muß man hierbei berücksichtigen, daß die Acetyl- und Hydroxylzahl von Ricinusöl durch die bei der Sulfurierung auftretende Kondensation mehr oder weniger weit zurückgegangen ist; ebenso kann auch die Jodzahl infolge teilweiser Addition von Schwefelsäure an die Doppelbindung der Ricinolsäure sinken. Im allgemeinen gelten für die Kennzahlen der abgeschiedenen Gesamtfettsäuren eines Türkischrotöles aus reinem Ricinusöl eine Acetylzahl von 125 bis 140 und eine Jodzahl von etwa 70 als untere Grenzen; kleinere Zahlen weisen auf die Verwendung anderer Öle als Ausgangsmaterialien hin. Allerdings können die schon öfter genannten Spezialpräparate aus Ricinusöl, die ja zum größten Teil aus polymerisierten Säuren bestehen, auch Acetylzahlen aufweisen, die weit unter der angegebenen Grenze liegen. Es würde sich deshalb empfehlen, nicht die Acetylzahl der abgeschiedenen Gesamtfettsäuren, so wie sie vorliegen, zu bestimmen, sondern dieselben erst zur Aufspaltung der inneren Ester bzw. der gebildeten Kondensationsprodukte mit alkoholischer Lauge zu verseifen und die daraus abgeschiedenen freien Säuren zur Bestimmung der Acetylzahl zu verwenden; sie muß bei Ricinusrotöl dann zwischen 140 bis 150 liegen.

VIII. Alkali und Ammoniak.

Zur Bestimmung derselben verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 10 g des Öles in Äther und schüttelt viermal mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 6) aus; hierauf werden die vereinigten Auszüge zum Zwecke der Ammoniakbestimmung der Destillation mit Lauge unterworfen, während man zur Bestimmung der Alkalien die Schwefelsäurelösung in einer Platinschale eindampft, glüht und zur Wägung bringt. Sollte ein Gemisch von Alkali und Ammoniak vorliegen, so muß natürlich der zur Bestimmung des Ammoniaks hinzugesetzte Teil Alkali von den Glührückständen als Sulfat wieder in Abzug gebracht werden. Der Sulfat-Glührückstand wird normalerweise immer auf Na_2O umgerechnet.

IX. Bestimmung der Neutralsalze.

6 bis 10 g des zu untersuchenden Öles werden am besten nach vorhergegangener Trocknung mit absolutem Alkohol digeriert, die ungelöst bleibenden Salze ab-

filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und der in Alkohol unlösliche Rückstand in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird hierauf eingedampft, getrocknet und gewogen. Man kann in dieser Lösung auf Sulfation und Chlorion prüfen, sie allenfalls bestimmen und daraus den Gehalt an Sulfat und Chlorid, d. h. meistens Natriumsulfat und Kochsalz, bestimmen.

X. Bestimmung der Schwermetallsalze.

Die Anwesenheit von Schwermetallseifen im Türkischrotöl ist überaus nachteilig, da dieselben die Nuance der damit hergestellten Alizarinfärbung ungünstig beeinflussen, und auch sonst tragen sie dazu bei, daß die Türkischrotöle zu unangenehmen Fehlern Veranlassung geben; besonders schädlich sind hierbei Eisen- und Kupfersalze. Zum Nachweise derselben schüttelt man das Öl mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt mit Äther und einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung und schüttelt nochmals durch; die Bildung einer blauen Zone an der Grenze der beiden Schichten zeigt Eisen an, die einer braunen Kupfer.

XI. Wasser.

Die Bestimmung des Wassers kann nach der Schnellmethode von Fahrion vorgenommen werden, die an einem anderen Orte beschrieben ist, oder man bedient sich der Marcussonschen Xylolmethode. Aus Ammoniakrotölen geht bei diesem Verfahren etwas Ammoniak mit über, das bei sehr genauer Bestimmung in Rechnung zu ziehen ist.

XII. Glycerin.

In niedrig sulfurierten Ölen ist meist freies Glycerin enthalten, der Gehalt ist aber fast immer so niedrig, daß eine Bestimmung kaum nötig ist. Man kann es nach derselben Weise wie in Seifen bestimmen.

B. Praktische Prüfungen.

1. Untersuchung der Löslichkeit. Im allgemeinen verlangt man in der Verbraucherindustrie ein klar lösliches Öl. Schwach sulfurierte Öle sind im allgemeinen in Wasser nur in Form einer milchigen Emulsion löslich. Normal sulfurierte Öle lösen sich immer in Wasser klar auf, evtl. entstehende Emulsionen werden durch Zusatz von wenig Ammoniak klar gelöst.

2. Prüfung der Beständigkeiten. Hier kommen im allgemeinen 3 Prüfungen in Frage, und zwar die Beständigkeit gegen Säure, sowie gegen Kalk- und Magnesiasalze. Zur Bestimmung der Säure- und Kalkbeständigkeit verwendet man am besten Lösungen von annähernd Gebrauchskonzentration, z. B. von 10 g Öl pro Liter. Man titriert diese etwa mit 2 n Schwefelsäure bzw. Calciumchloridlösung von 500° Härte bis zum Auftreten einer deutlichen Trübung. Diese wird am einfachsten nach der Lesbarkeit einer durch eine bestimmte Flüssigkeitsschicht hindurch sichtbaren Schriftprobe beurteilt. Für Öle, die zu Appreturzwecken dienen sollen, ist die Prüfung der Beständigkeit gegen Bittersalz nötig. Man vergleicht z. B. je 10 g Türkischrotöl unter Zusatz von 10proz. Bittersalzlösung bis zu dem Punkt, in dem Trübung eintritt.

Von Wichtigkeit ist noch die Prüfung auf das Emulgierungsvermögen. Rotöle müssen sich ja, wie schon gesagt, in Wasser entweder klar lösen, oder wenigstens beständige Emulsionen bilden, aber sie sollen auch fette Öle bzw. Ölsäure mit

Wasser in Emulsion bringen; z. B. werden 100 ccm 10proz. Rotöllösung mit 75 ccm Wasser verdünnt und 5 g reines Olivenöl zugesetzt; nach kräftigem Durchschütteln überläßt man die Emulsion der Ruhe und beobachtet ihre Haltbarkeit. Man kann auch noch ca. 20 cm Pottaschelösung von 38° Bé zusetzen und nach nochmaligem Umschütteln die Haltbarkeit der Emulsion prüfen.

Verwendbarkeit zum Färben und Drucken. 1 Stück Baumwollgewebe wird mit einer verdünnten Türkischrotöllösung (1 : 20) getränkt, ein gleich großes Stück ebenfalls auf diese Art und Weise mit einem Vergleichsöl von bekannter Qualität; die Stoffe werden getrocknet, mit Tonerde gebeizt und ein Alizarinrosadruck darauf hergestellt. Verunreinigungen im Öl zeigen sich in veränderter Nuance an. An Stelle des Druckes kann man auch mit Paranitranilinrot ausfärben. Für die Verwendung des Öles in der Alizarinfärberei überhaupt ist von Wichtigkeit das Tonerdebindungsvermögen des Öles; dasselbe kann quantitativ bestimmt werden[1]). Man löst die Ölprobe, die kein überschüssiges Alkali enthalten darf, in einem 250 ccm-Meßkolben, erwärmt auf 60° und läßt einen Überschuß titrierter Alaunlösung zufließen. Die Mischung wird bis zum Erkalten öfters geschüttelt, aufgefüllt, filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats die Tonerde zurücktitriert oder gravimetrisch bestimmt.

Prüfung des Lösungsvermögens für Kohlenwasserstoffe.

Für die Prüfung verwendet man am besten hochkonzentrierte Öle, da ein größerer Wasserzusatz meist einen verminderten Zusatz von Kohlenwasserstoff erlaubt. Man wird also am besten Vergleichsrotöle verwenden, die auf einen Fettgehalt von 50% konzentriert sind. Man verfährt am besten folgendermaßen: zu 100 g eines Rotöles von 50% Fettsäuregehalt werden 25 g Kohlenwasserstoff (gechlorte Kohlenwasserstoffe, Terpentinöl usw.) zugesetzt und das Ganze gut verrührt. Wenn man keine klare Lösung erhält, so versucht man, ob durch Zusatz von wenig Alkali eine Klärung eintritt. Weiterhin wird geprüft, ob sich die Mischung evtl. nach Alkalizusatz in Wasser klar löst. Diese Prüfungen werden bei günstigem Ausfall mit steigenden Mengen Lösungsmittel wiederholt, und zwar so lange, bis die Grenze der Löslichkeit erreicht ist.

In ähnlicher Weise kann man dann noch eine zweite Probe prüfen, die aber vorher genau neutral eingestellt worden ist.

C. Nachweis von flüchtigen Lösungsmitteln im Türkischrotöl.

Wie schon früher erwähnt, kommen eine Reihe Präparate in den Handel, die Kohlenwasserstoffe enthalten, die mit Hilfe von sulfurierten Ölen in kolloide Dispersionen übergeführt worden sind. Um die Menge des verwendeten, meist leicht flüchtigen Lösungsmittels festzustellen, verfährt man folgendermaßen: ca. 500 g des zu untersuchenden Öles werden durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure schwach angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Als Vorlage benutzt man einen Scheidetrichter, in dessen Öffnung ein Stopfen mit Zu- und Ableitungsrohr eingesetzt ist, und dem zwei mit Mineralöl beschickte, gewogene Absorptionsgefäße angeschlossen sind. Im Scheidetrichter sammelt sich mit dem Wasser das überdestillierte Lösungsmittel, welches nach Absetzen von dem Wasser abgelassen werden und zur Wägung gelangen kann. Geringe Mengen desselben, die nicht im Scheidetrichter kondensiert wurden, gehen in die Absorptionsgefäße über, und man ermittelt diesen Anteil durch Zurückwägen der beiden Absorptionsgefäße.

---

1) Vgl. Herbig: Die Öle und Fette in der Textilindustrie. Stuttgart 1923, S. 279.

Das Destillat selbst kann meistens mit einiger Leichtigkeit am Geruch bzw. an sonst leicht festzustellenden Konstanten erkannt werden. Gemische von Lösungsmitteln können noch durch eine fraktionierte Destillation einigermaßen in ihre Bestandteile getrennt und die einzelnen Bestandteile dann wieder namhaft gemacht werden. Der Rückstand aus der Wasserdampfdestillation wird dazu benützt, das in dieser Probe enthaltene Gesamtfett zu bestimmen, so daß man dann leicht den Prozentgehalt des Öles an Lösungsmitteln ermitteln kann.

Anhang.

VI. Andere Netzpräparate.

Wie schon eingangs erwähnt, findet das Türkischrotöl heute in den meisten Fällen Verwendung als Netzmittel, d. h. es wird überall da zugesetzt, wo eine Verminderung der Oberflächenspannung der Bäder angestrebt wird. Infolge der geringen Beständigkeit gegen Kalkseife, ebenso wie gegen verdünnte Säuren, hat das Türkischrotöl aber schon seit langer Zeit immer wieder Anlaß zu Beanstandungen gegeben, und die Hilfsmittelindustrie war daher bestrebt, für diesen Zweck brauchbarere Produkte herzustellen. Diese Bestrebungen hatten auch Erfolg, wie die schon erwähnten Präparate „Monopolseife", „Avirol KM" usw. zeigen. Aber auch die damit erzielte Verbesserung reichte im allgemeinen nicht aus, um allen Anforderungen gerecht zu werden. Man versuchte nun, die sulfurierten Öle für verschiedene Anwendungsgebiete ganz auszuschalten, und wir gelangen damit zu dem ersten Präparat, das auf fettloser Basis aufgebaut ist, zu dem Tetracarnit der Firma H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz. Freiberger war es, der seinerzeit den Wert der Pyridinbasen für die verschiedensten Zwecke der Textilindustrie erkannt hatte, was dann im D.R.P. 393781 verwertet wurde. Die Lizenznehmerin dieses Patentes, die obenerwähnte H. Th. Böhme A.-G., bemühte sich erfolgreich den Pyridinbasen den Weg in die Textilindustrie zu ebnen. Diese nehmen nun heute trotz ihres wenig angenehmen Geruches eine ziemlich bedeutende Stellung innerhalb der Textilhilfsmittel ein. Die ihnen nachgerühmten Haupteigenschaften bestehen in ihrem großen Lösungsvermögen für Farbstoffe sowie in ihrem Durchdringungsvermögen für Textilien aller Art. Gegen Kalksalze und Säuren sind sie, wie schon aus der Konstitution hervorgeht, selbstverständlich unempfindlich. Bald darauf brachte die I. G. Farbenindustrie andere fettlose Mittel von großer Netzfähigkeit in den Handel, deren Grundlagen die alkylierten Naphthalinsulfosäuren sind. Wir finden diese Sulfosäuren bzw. ihre Alkalisalze unter dem Namen Nekal S bzw. Nekal A und Nekal BX im Handel; man kann ohne Übertreibung sagen, daß diese Säuren bzw. ihre Salze mit zu den besten Netzmitteln zählen, die wir überhaupt besitzen. Auch diese Produkte sind unempfindlich gegenüber Kalksalzen und verdünnten Säuren, soweit Konzentrationen der Praxis in Betracht kommen, und die unangenehmen Nebenerscheinungen der Kalkseifenbildung sind daher bei ihnen ebenfalls vermieden. Netzmittel von ähnlicher Zusammensetzung sind die Neomerpine der Firma Pott & Co. in Dresden.

Gehen wir nun in der historischen Entwicklung weiter, so finden wir, daß es wieder die Firma H. Th. Böhme A.-G. ist, die bestrebt war, ihren Pyridinbasen eine höhere Netzfähigkeit zu verleihen. Sie erreichte dies durch Herstellung des Pyridinsalzes der alkylierten Naphthalinsulfosäure, das unter der Bezeichnung „Novocarnit" im Handel ist.

Allen diesen fettlosen Netzmitteln, besonders aber denjenigen, deren Grundlage eine aromatische Sulfosäure ist, haftet der Übelstand an, daß sie der Ware den oft gewünschten Weichheitseffekt nicht erteilen können. Die Industrie der sulfurierten Öle suchte daher eifrig nach Verfahren, ihre Präparate, was Beständigkeit gegenüber Kalksalzen und Säuren anbelangt, auf das gleiche Niveau zu bringen, auf dem die fettlosen Netzmittel sich befanden. Dies scheint dieser Industrie heute nun auch mehr oder weniger gelungen zu sein, denn wir finden in den Präparaten der Firma H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz (Avirol KM extra, Floranit, Oleocarnit) und der Firma Stockhausen & Co., Krefeld (Prästabitöle) Präparate, deren Grundlagen sulfurierte Öle darstellen, die aber in ihren Eigenschaften bezüglich Säure- und Kalkbeständigkeit weit über den Rahmen des seither Bekannten hinausgehen. Besonders interessant ist, daß diese Öle auch soviel Alkalibeständigkeit aufweisen, daß sie unbedenklich als Netzmittel in der Mercerisation verwendet werden können. Über die Herstellung dieser neuen Öle ist in der Literatur noch nichts bekanntgeworden, doch läßt schon der hohe Gehalt der Öle an organisch gebundener Schwefelsäure darauf schließen, daß die Sulfurierung unter ganz anderen Bedingungen und mit ganz anderen Mengen Schwefelsäure vorgenommen wird, als es seither üblich war. Wir haben ja auch schon eingangs angedeutet, daß der Prozentsatz von 25% Säure bei der Sulfurierung schon rein theoretisch ein viel zu niederer ist, als daß wirklich brauchbare Öle resultieren könnten. Wir müssen also annehmen, daß wesentlich mehr Säure zur Sulfurierung verwendet wird, und daß außerdem eine noch weitergehende Kondensation wie bei der Herstellung z. B. der Monopolseife angestrebt worden ist. Jedenfalls zeigen diese Präparate, daß auch die Industrie der sulfurierten Öle bestrebt war, der Textilindustrie wertvolle Hilfsmittel zuzuführen, und so ist heute mehr wie je die Textilindustrie in der Lage, für jeden bestimmten Arbeitsvorgang ein dafür bestimmtes Netzmittel, sei es auf fettloser oder fetthaltiger Grundlage aufgebaut, verwenden zu können. Was der allgemeinen Einführung dieser Spezialnetzmittel noch entgegenstehen mag, ist der gegenüber den Türkischrotölen wesentlich höhere Preis, jedoch ist der mit ihnen erzielte Vorteil in vielen Fällen so groß, daß ihr Preis eine untergeordnete Rolle spielt.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.